

SYNTHESE UND THERMOLYSE
NEUER 1.5-DISUBSTITUIERTER TETRAZOLE

Hans-Joachim Fischer

1962



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555213_0106

SYNTHESE UND THERMOLYSE NEUER 1.5-DISUBSTITUIERTER TETRAZOLE

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Hans-Joachim Fischer
aus
Oberlind/Thüringen

1962



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. H.BEHRINGER
2. Prof. Dr. R.HUISGEN

Tag der mündlichen Prüfung: 16.Mai 1962

SONDERDRUCK AUS
CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

HANS BEHRINGER und HANS JOACHIM FISCHER

Tetrazole, III

**Reversible Azidolyse von 3.1-Benzoxazinonen-(4)
(„Acylanthranilen“)**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

Chem. Ber. 94. Jahrg. 1961

Nr. 6, Seiten 1572—1584

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

HANS BEHRINGER und HANS JOACHIM FISCHER

Tetrazole, III¹⁾

Reversible Azidolyse von 3.1-Benzoxazinonen-(4) („Acylanthranilen“)

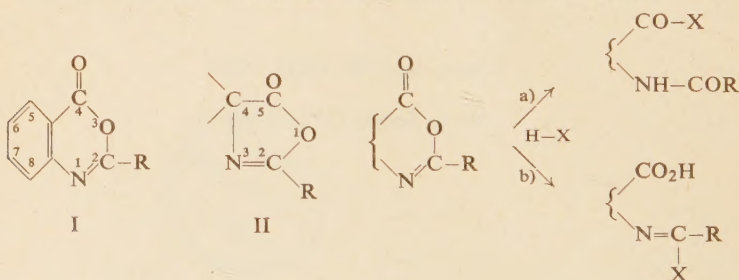
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 3. Februar 1961)

Herrn Prof. Dr. Egon Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Umsetzung von „Acylanthranilen“ (I) mit Stickstoffwasserstoffsäure liefert 5-substituierte 1-[*o*-Carboxy-aryl]-tetrazole (III). Ihre Konstitution wurde am 5-Phenyl-Derivat durch Abbau zum Tetrazolo[1.5-f]phenanthridin (VII) und durch eine einfache Synthese bewiesen. Eine Nebenreaktion liefert unter Stickstoff-Eliminierung 1-Acyl-benzimidazolone (XI). — In Umkehrung ihrer Entstehungsweise spalten die 1-[*o*-Carboxy-aryl]-tetrazole thermisch wieder Stickstoffwasserstoffsäure ab. Die dabei zurückgebildeten 3.1-Benzoxazinone-(4) reagieren bei der hohen Temperatur teilweise erneut im Sinne der erwähnten, die Tetrazol-Synthese begleitenden Nebenreaktion.

Die nucleophile Ringaufspaltung der 3.1-Benzoxazinone-(4) („Acylanthranile“) I und Azlactone II mit den gebräuchlichen anionoiden Agenzien verläuft, soweit bekannt, gleichartig: Hier wie dort entstehen aus diesen cyclischen *O*-Acyl-imidsäureestern funktionelle Derivate von *N*-Acyl-aminocarbonsäuren (Weg a):



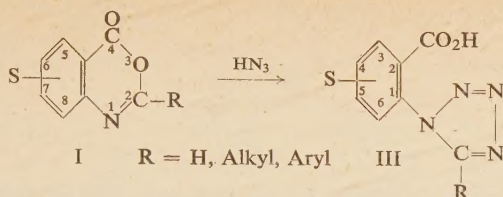
Eine andere Möglichkeit b) der Ringöffnung beobachteten wir¹⁾ im Fall der Azlactone bei der Reaktion mit Stickstoffwasserstoffsäure oder Aluminiumazid. Sie kann als „Azidolyse“ der C-2—O-1-Bindung angesehen werden, wobei das primär gebildete Imid-azid (Weg b), X = N₃) sich sofort zum zugehörigen Tetrazol stabilisiert.

Auch die „Acylanthranile“ verhalten sich, wie wir jetzt festgestellt haben, analog: Bei der Azidierung mit Stickstoffwasserstoffsäure oder Aluminiumazid entstehen in exothermer Reaktion ganz überwiegend 1-[*o*-Carboxy-aryl]-tetrazole (III).

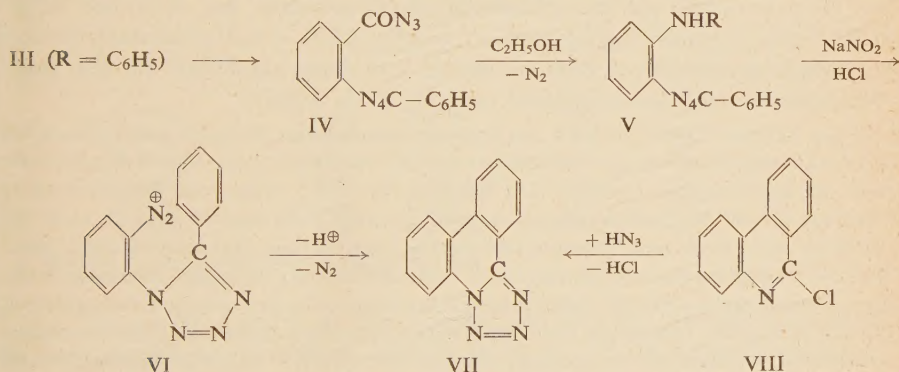
Der Konstitutionsbeweis ließ sich für das Beispiel des 1-[*o*-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazols sowohl durch schrittweisen Abbau der Carboxylgruppe wie durch

¹⁾ II. MITTEIL.: H. BEHRINGER und W. GRIMME, Chem. Ber. **92**, 2967 [1959].

unabhängige Synthese führen. Versuche, durch thermische Decarboxylierung III ($R = C_6H_5$) in 1.5-Diphenyl-tetrazol überzuführen, hatten dagegen ein anderes Ergebnis (s. u.).



Die Carbonsäure III ($R = C_6H_5$, kein Substituent) wurde über Ester und Hydrazid in das Azid IV verwandelt, dessen Zersetzung über das Urethan V ($R = CO_2C_2H_5$) und seine alkalische Verseifung das Arylamin V ($R = H$) gab. Bei der Diazotierung entsteht ein sofort weiterreagierendes Diazoniumsalz VI; man isoliert neben einer Verbindung $C_{26}H_{19}N_{11}$ (in welcher vielleicht die entsprechende Diazoaminokomponente vorliegt) in mehr als 50-proz. Ausbeute das Tetrazolo[1.5-f]phenanthridin (VII). Die noch nicht beschriebene Verbindung haben wir auch aus 6-Chlor-phenanthridin (VIII) und Stickstoffwasserstoffsäure synthetisiert:



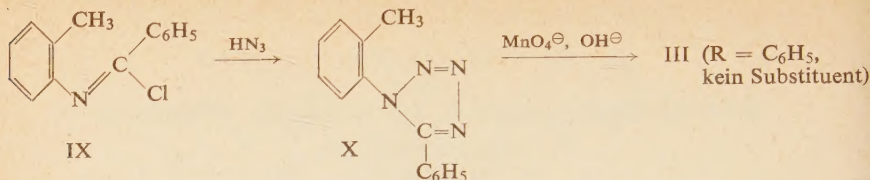
Die Entstehung von VII kommt einer Bestätigung der Konstitution für das Ausgangstetrazol gleich und ist nur mit der *o*-Stellung des 5-Phenyl-tetrazolyl-Restes zur Carboxylgruppe vereinbar.

Da Versuche, das diazierte Amin V ($R = H$) direkt zum 1.5-Diphenyl-tetrazol abzubauen, nicht zum Ziel führten, wurde schließlich die Synthese von III ($R = C_6H_5$) unter Benutzung der von Braun-Rudolf'schen Methode²⁾ aus Benzoesäure-*o*-tolylimid-chlorid (IX) durchgeführt. Das 1-[*o*-Tolyl]-5-phenyl-tetrazol (X) ließ sich mit $KMnO_4$ in schwach alkalischer Lösung zu III ($R = C_6H_5$) oxydieren (Formeln s. S. 1574).

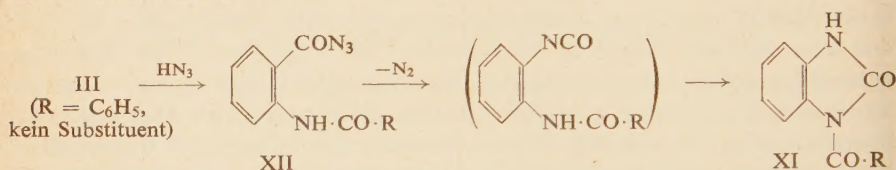
Gleich der Azidierung der Azlactone verläuft auch die der einfach zugänglichen Benzoxazinone mit ausgezeichneten Ausbeuten (vgl. Tab. 1 und 2); sie stellt ein ergiebiges präparatives Verfahren zur Synthese 5-substituierter 1-[*o*-Carboxy-aryl]-tetrazole dar.

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 264 [1941].

Als Nebenprodukte beobachtet man 1-Acyl-benzimidazolone (XI), deren Bildung sich leicht durch eine primäre *O*-Acylspaltung des Benzoxazinon-Ringes durch Stick-



stoffwasserstoffsäure nach Schema a) und Abbau des *N*-Acyl-anthranilsäureazids XII nach CURTIUS erklärt:



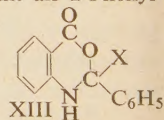
XII (R = C₆H₅) haben wir deshalb nach G. HELLER³⁾ aus 2-Phenyl-benzoxazinon und Hydrazinhydrat und durch nachfolgendes Diazotieren des Hydrazids hergestellt⁴⁾ und in siedendem Benzol thermisch zersetzt. XI (R = C₆H₅) (identisch mit dem Benzoylierungsprodukt von Benzimidazol) wird dabei, zusammen mit dem Benzimidazol, in einer Gesamtausbeute von 95% d. Th. isoliert.

In den Tabellen 1 und 2 ist auch das Ergebnis orientierender Versuche zur Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Substitution sowohl im Heterocyclus wie im isocyclischen Kern des Benzoxazinons enthalten. Die Beispiele der Tab. 1 zeigen, daß Substituenten in 2-Stellung sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit mit Stickstoffwasserstoffsäure als auch das Verhältnis von Haupt- und Nebenprodukt merklich beeinflussen. Das unsubstituierte Benzoxazinon reagiert bei Raumtemperatur unter starker Erwärmung, wobei die Umsetzung in wenigen Minuten beendet ist. Die Entstehung von Benzimidazol bzw. seinem 1-Formylderivat läßt sich dabei nicht nachweisen. Auch die 2-Methylverbindung reagiert bei Raumtemperatur noch lebhaft, ohne daß sich ein neutrales Nebenprodukt (XI, R = CH₃ oder Benzimidazol) isolieren läßt; erst bei 110 bis 115° führt die Reaktion auch zur Bildung von XI (R = CH₃). Die viel langsamer reagierende 2-Phenylverbindung liefert dagegen eine kleine Menge 1-Benzoyl-benzimidazol schon bei tiefer Temperatur, die sich, in Übereinstimmung mit dem erwähnten, unten bewiesenen Chemismus der Nebenreaktion, bei 110 bis 115° vermehrt. Diese Tendenz nimmt noch zu, wenn der 2-Phenylrest durch *p*-Methoxyphenyl ersetzt wird. Ein 2-ständiger *p*-Nitrophenyl-Rest vermindert die Reaktionsfähigkeit des Benzoxazinons und unterdrückt die Nebenreaktion.

Aus Tab. 2 geht hervor, daß eine Nitro-Substitution des Benzolkerns anscheinend nur in 7-Stellung die Reaktivität des 2-Methyl-benzoxazinons merklich vermindert. Die zugehörigen 1-Acetyl-benzimidazolone bilden sich auch hier nicht.

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1189 [1915].

⁴⁾ G. HELLER formulierte XII als 2-Phenyl-2-azido- und sein Vorprodukt als 2-Phenyl-2-hydrazino-1,2-dihydro-3,1-benzoxazinon-(4) (XIII, X = -N₃ bzw. -N₂H₃). Diese an sich wenig wahrscheinlichen Formeln sind nach den Befunden über den Verlauf der Azidolyse der Benzoxazinone und den erwähnten Eigenschaften des Säureazids XII, das übrigens auch zum Amid der *N*-Benzoyl-anthranilsäure katalytisch hydriert werden kann, zu streichen.



Eine Erklärung dieser Substituenten-Effekte allein auf Grund ihrer elektronischen Wirkungen auf die Reaktionszentren C-2 und C-4 ist nicht möglich; vielleicht spielt auch ihr Einfluß auf die Basizität des Benzoxazinonsystems eine Rolle.

Tab. 1. Azidolyse von 2-substituierten 3.1-Benzoxazinonen-(4) mit Stickstoffwasserstoffsäure in Chloroform

Nr.	I (kein Substituent S), R =	Reaktions- Dauer	Temp.	Umsatz in % ^{a)}	Ausb. in % d. Th. ^{b)}	
					Tetrazol	Benzimidazol
1	H-	4 Tage	Raum-	100	95.5	—
2	CH ₃ -	4 Tage	Raum-	100	94	—
3	CH ₃ -	1 Stde.	110–115°	100	89	3
4	C ₆ H ₅ -	4 Tage	Raum-	100	90	7.2
5	C ₆ H ₅ -	1 Stde.	110–115°	100	81	16.5
6	C ₆ H ₅ -	5 Std.	110–115°	100	70	26
7	(<i>p</i>)CH ₃ O·C ₆ H ₄ -	4 Tage	Raum-	100	76	23
8	(<i>p</i>)CH ₃ O·C ₆ H ₄ -	1 Stde.	110–115°	100	62	34
9	(<i>p</i>)NO ₂ ·C ₆ H ₄ -	4 Tage	Raum-	38	97	—
10	(<i>p</i>)NO ₂ ·C ₆ H ₄ -	1 Stde.	110–115°	13	97	—

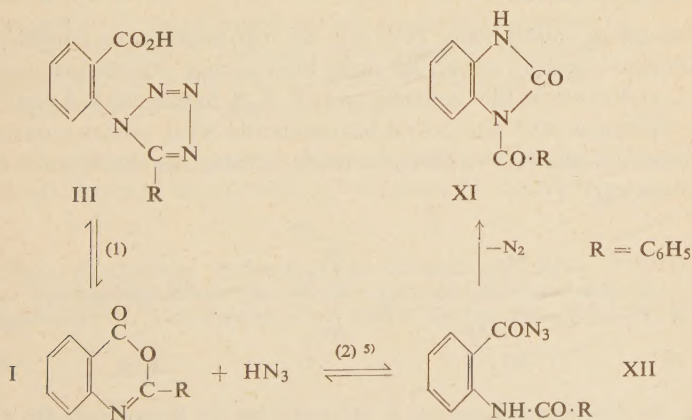
Tab. 2. Azidolyse von kernnitrierten 2-Methyl-3.1-benzoxazinonen-(4) mit Stickstoffwasserstoffsäure in Chloroform

Nr.	I, R = CH ₃ , S =	Reaktions- Dauer	Temp.	Umsatz in % ^{a)}	Ausb. in % d. Th. ^{b)}	
					Tetrazol	Benzimidazol
11	6-NO ₂ -	4 Tage	Raum-	100	99	—
12	6-NO ₂ -	1 Stde.	110–115°	97	99	—
13	7-NO ₂ -	4 Tage	Raum-	97	100	—
14	7-NO ₂ -	1 Stde.	110–115°	42	99	—
15	8-NO ₂ -	4 Tage	Raum-	100	99.7	—
16	8-NO ₂ -	1 Stde.	110–115°	77	97	—

a) Berechnet aus dem zurückerhaltenen Ausgangsmaterial.

b) Bezogen auf den Umsatz.

Die Versuche Nr. 5 und 6 der Tab. 1 zeigen, daß bei 110–115° eine Ausdehnung der Reaktionszeit die Ausbeute an Tetrazol III (R = C₆H₅, kein Substituent) wieder

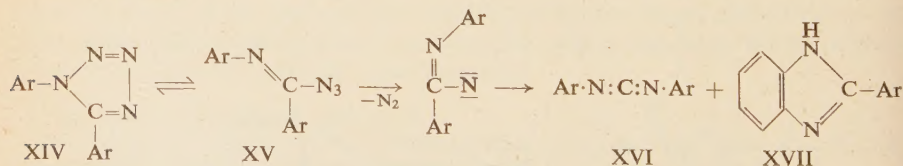


s) Die Möglichkeit zur Rückreaktion XII → I wird angenommen, da XII ein Acylierungsmittel ist.

herabsetzt, während gleichzeitig die an 1-Benzoyl-benzimidazol ansteigt. Diese Beobachtung gibt zu der Vermutung Anlaß, daß das Tetrazol unter diesen Bedingungen, in Umkehr seiner Entstehungsweise, unter Bildung von I ($R = C_6H_5$) und Stickstoffwasserstoffsäure wieder zerfällt. Die Komponenten reagieren dann erneut gemäß Schema a) (S. 1572) zum Säureazid XII, das dann irreversibel in das zugehörige 1-Benzoyl-benzimidazol umgewandelt wird und auf diese Weise dem in der Reaktionslösung vorliegenden Gleichgewicht (1) entzogen wird (s. Schema S. 1575).

Tatsächlich spaltet 1-[*o*-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazol, in Substanz erhitzt, ab 160° Stickstoffwasserstoffsäure ab, welche unter den unten angegebenen Bedingungen zu 47 bis 49% d. Th. aus den Thermolyse-Ansätzen ausgetrieben werden kann, während sich I ($R = C_6H_5$) zu 50% d. Th. zurückgewinnen läßt. Ein erheblicher Teil der HN_3 wird durch den bei der hohen Reaktionstemperatur (220° gegen Ende des Versuchs) vermutlich schon raschen Zerfall des Säureazids XII verbraucht, wie aus der ca. 36-proz. Ausbeute an XI ($R = C_6H_5$) folgt. Den in der HN_3 -Bilanz noch fehlenden Rest wird man dem thermischen Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure zuschreiben dürfen. Auch in 5-proz. chloroformischer Lösung bei 165 bis 170° läßt sich III ($R = C_6H_5$) wieder in I ($R = C_6H_5$) (Ausb. 80% d. Th., bei einem Umsatz von 86% in 2 Stdn.) zurückspalten. Wie erwartet, geht bei der niedrigeren Reaktionstemperatur die Bildung des Benzimidazolons bzw. seines 1-Benzoylderivats auf 12,5% d. Th. zurück. Die in der Hauptreaktion freiwerdende Stickstoffwasserstoffsäure haben wir dadurch nachgewiesen, daß wir das 1-[*o*-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazol in Gegenwart von 6-Nitro-2-methyl-benzoxazinon unter sonst gleichen Bedingungen 3 Stdn. der Thermolyse unterworfen haben. Die aus dem eingesetzten Tetrazol III entbundene HN_3 wird weitgehend von dem kernnitrierten Benzoxazinon verbraucht, aus dem dabei das 1-[4-Nitro-2-carboxy-phenyl]-5-methyl-tetrazol (97% d. Th., bezogen auf den Umsatz von III) entsteht, welches bei 165 – 170° weit- aus stabiler ist als das Ausgangstetrazol. Davon hatten wir uns zuvor in einem eigens angestellten Versuch überzeugt; man erhält es nach 3 Stdn. bei 165 – 170° zu 91% unverändert zurück.

Die Thermolyse substituierter Tetrazole, der man gegenwärtig erhebliches Interesse entgegenbringt⁶⁾, verläuft bevorzugt unter Eliminierung von elementarem Stickstoff. Die 1,5-Diaryl-tetrazole XIV zerfallen nach P. A. S. SMITH und E. LEON⁷⁾ bei 220° in Diarylcarbodiimide XVI und 2-Aryl-benzimidazole XVII, wobei wahrscheinlich das *N*-Aryl-benzimid-azid XV als Zwischenstufe auftritt, das dann einer Art Curtius-Abbau unterliegt:



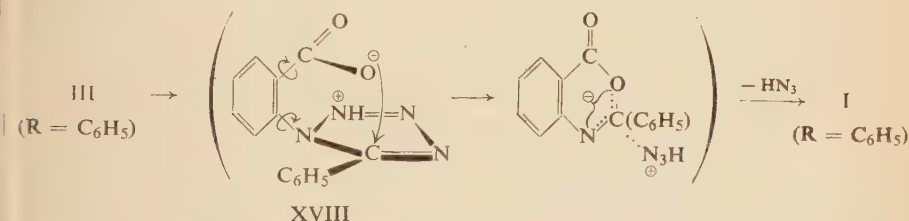
⁶⁾ Vgl. die Zusammenfassung von R. HUISGEN über die Ringöffnung der Azole, *Angew. Chem.* **72**, 359 [1960].

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **80**, 4647 [1958]; J. VAUGHAN und P. A. S. SMITH, *J. org. Chemistry* **23**, 1909 [1958].

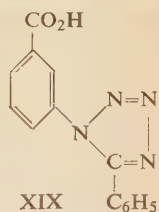
Bei der Zersetzung des 5-Phenyl-tetrazols in Phenoläthern oder in Methylanilin wurde von R. HUISGEN, J. SAUER und M. SEIDEL⁸⁾ erstmals das Auftreten von Stickstoffwasserstoffsäure nachgewiesen. Ihre Entstehung verdankt sie einem Nebenweg der Ringöffnung, bei dem Benzonnitril als zweites Spaltstück auftritt, das sich dann zum Kyaphenin trimerisiert. Daneben reagiert das Benzonnitril auch mit dem reaktionsfähigen Intermediärprodukt des Hauptweges der Pyrolyse, dem C-Phenyl-nitrilimin, zum 3,5-Diphenyl-1,2,4-triazol weiter.

Es liegt auf der Hand, daß die hier untersuchte, unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure verlaufende Thermolyse 1(bzw. 5)-aryl-substituierter 5(bzw. 1)-[*o*-Carboxy-aryl]-tetrazole⁹⁾ einen Sonderfall darstellt, der durch einen Nachbargruppeneffekt der *o*-ständigen Carboxylgruppe bedingt ist.

Um die Carboxylgruppe in die für einen nucleophilen Angriff auf das C-Atom des heterocyclischen Ringes und die Ringöffnung günstige Konstellation XVIII zu bringen, bedarf es der Aufhebung der Koplanarität der beiden aromatischen Ringe. Diese Mesomeriestörung des Biarylsystems durch Torsion scheint durch die Bildung eines inneren Tetrazoliumsalzes erleichtert zu sein. Für ein solches kommen Grenzformeln mit Doppelbindung zwischen Phenyl- und Tetrazolkern wegen der energetisch ungünstigen Ladungsverteilung nicht in Frage.



Viele unter Beteiligung von Nachbargruppen, „innermolekular“ ablaufende Reaktionen haben kein zwischenmolekulares Analogon. Es war deshalb nicht überraschend, daß die thermische Zersetzung des zu III ($R = C_6H_5$) stellungsisomeren 1-[*m*-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazols (XIX), wie wir orientierend feststellten, völlig andersartig erfolgt. Bei Temperaturen knapp über dem Schmp. (224–226°) fanden wir 95% des bei einer Decarboxylierung zu erwartenden Kohlendioxyds. Ferner scheint — nach dem Stickstoffgehalt des festen Reaktionsprodukts geschätzt — noch ein Mol. Stickstoff verloren zu gehen. Stickstoffwasserstoffsäure ließ sich nicht nachweisen.



Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir ergebenst für eine Sachbeihilfe, Frau S. SCHOLZ und den Herren H. SCHULZ und G. WANDINGER für die Ausführung der Mikroanalysen.

⁸⁾ Vgl. I. c.⁶⁾, S. 368; Dissertat. M. SEIDEL, Univ. München 1960, S. 10.

⁹⁾ Auch die Pyrolyse des mit III ($R = C_6H_5$) isomeren 1-Phenyl-5-[*o*-carboxy-phenyl]-tetrazols verläuft unter HN_3 -Eliminierung, wie in einer folgenden Abhandlung gezeigt werden wird.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE ¹⁰⁾

A. Synthese der Tetrazole

1-[o-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazol (III, $R = C_6H_5$): In einer Druckflasche werden 22.3 g (0.1 Mol) *2-Phenyl-3.1-benzoxazinon-(4)* mit 5.2 g (0.12 Mol) *Stickstoffwasserstoffsäure* in 60 ccm Chloroform übergossen. Im Verlauf von 1 Stde. erhält man eine klare, gelbstichige Lösung, aus der nach 1 1/2 tägigen Stehenlassen bei Raumtemperatur sich Kristalle abzuscheiden beginnen. Nach 4 Tagen wurden 21.3 g der *Tetrazolcarbonsäure* (Zers.-P. 150 bis 152°) abfiltriert, welche schon sehr rein war. Nach Umkristallisieren aus Amylacetat Zers.-P. 152—154°. Im IR-Spektrum keine Azidbande bei 4.6 μ .

$C_{14}H_{10}N_4O_2$ (266.3) Ber. C 63.15 H 3.79 N 21.04 Gef. C 63.01 H 3.87 N 21.13

Nach dem Abdampfen des Chloroforms wird der Rückstand mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung behandelt und in einen Säure- und einen Neutralteil zerlegt. Beim Ansäuern der hydrogencarbonatalkalischen Lösung scheidet sich noch ein Rest der *Tetrazolcarbonsäure* ab, der nach kurzer Zeit im Kühltank kristallisiert (2.7 g). Gesamtausbeute 24 g.

Das Neutralprodukt (XI, $R = C_6H_5$) schmilzt nach zweimaligem Umlösen aus absol. Äthanol bei 195—196°.

$C_{14}H_{10}N_2O_2$ (238.2) Ber. C 70.57 H 4.24 N 11.77 Gef. C 70.37 H 4.21 N 11.61

3stdge. Verseifung mit wäßr. konz. Salzsäure liefert *Benzoessäure* und als Neutralteil 89% *Benzimidazol* vom Schmp. 310—312° (Misch-Schmp. und Vergleich der IR-Spektren mit authent. Material). Aus Methanol/Wasser (1:1) umkristallisierbar.

$C_7H_6N_2O$ (134.1) Ber. C 62.68 H 4.51 N 20.87 Gef. C 62.78 H 4.85 N 20.76

Bei der Darstellung der anderen, in den Tab. 1 und 2 aufgeführten Tetrazole wurde analog verfahren, insbesondere stets die Trennung in Säure- und Neutralteil durchgeführt und jeweils in den IR-Spektren (KBr-Preßlinge) auf Abwesenheit der Azid-Bande bei 4.6 μ geprüft.

1-[o-Carboxy-phenyl]-tetrazol (III, $R=H$): 7.36 g (50 mMol) *3.1-Benzoxazinon-(4)* und 2.58 g (60 mMol) HN_3 in 30 ccm Chloroform erwärmten sich innerhalb von 2—3 Min. auf 50°, wobei sich der Kolbeninhalt schlagartig in einen dicken Kristallbrei verwandelte: 8.41 g III ($R=H$). Aus der Hydrogencarbonatlösung noch weitere 0.65 g. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol farblos. Kristalle vom Schmp. 184—186°.

$C_8H_6N_4O_2$ (190.2) Ber. C 50.52 H 3.18 N 29.49 Gef. C 50.34 H 3.47 N 30.18

1-[o-Carboxy-phenyl]-5-methyl-tetrazol (III, $R=CH_3$): 6.44 g (40 mMol) *2-Methyl-3.1-benzoxazinon-(4)* wurden wie vorher mit 2.15 g (50 mMol) HN_3 in 27 ccm Chloroform umgesetzt, wobei 5—10 Min. nach dem Vermischen Erwärmung auf 30° auftrat. Gesamtausbeute 7.68 g. Zers.-P. 170—172° (Amylacetat).

$C_9H_8N_4O_2$ (204.2) Ber. C 52.93 H 3.95 N 27.44 Gef. C 52.56 H 4.04 N 27.34

1-[o-Carboxy-phenyl]-5-[p-methoxy-phenyl]-tetrazol (III, $R=C_6H_4 \cdot OCH_3(p)$): 2.53 g (10 mMol) *2-[p-Methoxy-phenyl]-3.1-benzoxazinon-(4)* und 0.48 g HN_3 in 14 ccm Chloroform lieferten nach 4tägigem Stehenlassen 2.06 g der *Tetrazolcarbonsäure*; hinzu kamen noch 0.19 g aus der Hydrogencarbonat-Fraktion. Zweimal aus Amylacetat umkristallisiert, kamen feine Nadelchen mit Zers.-P. 173—175°.

$C_{15}H_{12}N_4O_3$ (296.3) Ber. C 60.80 H 4.09 N 18.91 Gef. C 60.70 H 4.37 N 19.16

¹⁰⁾ Die Schmelzpp. sind nicht korrigiert.

Der Neutralteil (0.66 g, Zers.-P. 106–108°; sofortige Verfestigung, erneutes Schmelzen bei 218–235°) gab beim Versuch des Umkristallisierens aus absol. Äthanol keine auf 1-Anisoyl-benzimidazolone passenden Analysenwerte, sondern war stickstoffreicher. Die Vermutung, daß im Rohprodukt das Azid der *N*-Anisoyl-anthranilsäure vorlag, bestätigte sich. Im IR-Spektrum fand sich die charakteristische Azid-Bande bei 2140/cm. Das rohe Säureazid wurde deshalb in siedendem Benzol zum 1-Anisoyl-benzimidazolone thermolysiert (vgl. S. 1580).

1-[*o*-Carboxy-phenyl]-5-[*p*-nitro-phenyl]-tetrazol (III, $R = C_6H_4 \cdot NO_2(p)$): 2.68 g (10 mMol) 2-[*p*-Nitro-phenyl]-3.1-benzoxazinon-(4) wurden mit 0.48 g (11 mMol) HN_3 in 10 ccm Chloroform übergossen, wobei nur teilweise Lösung eintrat. Die Aufarbeitung nach 4 tägigem Stehenlassen lieferte 1.12 g Tetrazol und 1.67 g Ausgangsmaterial. Umkristallisieren des Tetrazols aus Amylacetat führte zu blaßgelben, verfilzten Nadelchen vom Zers.-P. 199–200°.

$C_{14}H_9N_5O_4$ (311.3) Ber. C 54.02 H 2.92 N 22.51 Gef. C 54.17 H 2.95 N 22.80

1-[6-Nitro-2-carboxy-phenyl]-5-methyl-tetrazol (III, $R = CH_3$, $S = 6-NO_2$): 2.06 g (10 mMol) 8-Nitro-2-methyl-3.1-benzoxazinon-(4) und 0.48 g HN_3 in 6 ccm Chloroform erwärmen sich auf etwa 50°, und die anfänglich klare Lösung verfestigte sich nach einigen Minuten zu einer feinkristallinen, schaumigen Masse. Die Aufarbeitung lieferte keinen Neutralteil. Das Tetrazol (2.48 g) wurde aus Amylacetat umkristallisiert: gelbstichige, sehr feine Kristalle, Zers.-P. 164–167° (ab 181–184° unter Braunfärbung Verfestigung und ab 235° erneutes Schmelzen).

$C_9H_7N_5O_4$ (249.2) Ber. C 43.38 H 2.83 N 28.11 Gef. C 43.24 H 3.15 N 28.20

Das hier verwandte 8-Nitro-2-methyl-3.1-benzoxazinon-(4) haben wir aus 3-Nitro-anthranilsäure und Acetanhydrid hergestellt. 36.4 g (0.2 Mol) Nitroanthranilsäure wurden mit 160 ccm frisch dest. Acetanhydrid (1.6 Mol) 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, darauf die gebildete Essigsäure über eine Heizmantelkolonne abdestilliert (anfangs unter Normaldruck). Nach einer Stde. wurde innerhalb von etwa 40 Min. die restliche Essigsäure und das überschüss. Acetanhydrid bei stetig zunehmendem Unterdruck (Endvakuum 20 Torr, Badtemperatur sollte 165° nicht überschreiten) abdestilliert. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten und wurde aus Essigester umkristallisiert. Blaßgelbe, feine Kristalle vom Schmp. 145–147°, die sich nur im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd längere Zeit unzersetzt aufbewahren lassen. Ausb. 33 g (80% d. Th.).

$C_9H_6N_2O_4$ (206.2) Ber. C 52.43 H 2.94 N 13.59 Gef. C 52.38 H 3.09 N 13.31

In gleicher Weise wurden die 6-Nitro- und die 7-Nitro-Verbindung aus den entsprechenden Anthranilsäuren hergestellt. Sie sind beide in der Literatur schon beschrieben worden.

1-[5-Nitro-2-carboxy-phenyl]-5-methyl-tetrazol (III, $R = CH_3$, $S = 5-NO_2$): 1.03 g (5 mMol) 7-Nitro-2-methyl-3.1-benzoxazinon-(4) und 0.25 g HN_3 in 8 ccm Chloroform reagierten unter schwacher Erwärmung und schieden nach etwa 5 Min. einen feinkristallinen Niederschlag ab. Die übliche Aufarbeitung ergab keinen neutralen Anteil. 1.21 g der Tetrazolcarbonsäure, aus Amylacetat in blaßgelben, kleinen Rhomben vom Zers.-P. 191–194° (ab 203–204° unter Rotfärbung Verfestigung und bei 212–215° erneutes Schmelzen).

$C_9H_7N_5O_4$ (249.2) Ber. C 43.38 H 2.83 N 28.11 Gef. C 43.61 H 2.89 N 28.32

Daneben wurden noch 0.04 g *N*-Acetyl-4-nitro-anthranilsäure vom Schmp. 213–215° isoliert. Diese entstanden aus nichtumgesetztem Ausgangsmaterial (0.03 g) bei der Aufarbeitung.

$C_9H_8N_2O_5$ (224.2) Ber. N 12.50 Gef. N 12.74

1-[4-Nitro-2-carboxy-phenyl]-5-methyl-tetrazol (III, $R = CH_3$, $S = 4-NO_2$): 2.06 g (10 mMol) 6-Nitro-2-methyl-3.1-benzoxazinon-(4) und 0.48 g (11 mMol) HN_3 in 10 ccm

Chloroform ergaben 2.48 g der Tetrazolcarbonsäure. Neutrale Produkte entstanden auch hier nicht. Aus Amylacetat Zers.-P. 185—187° (beim weiteren Erhitzen nur Rotfärbung, keine Verfestigung).

$C_9H_7N_5O_4$ (249.2) Ber. C 43.38 H 2.83 N 28.11 Gef. C 43.40 H 3.19 N 28.04

Die Umsetzung der Benzoxazinone mit Stickstoffwasserstoffsäure bei 110—115° wurde in Bombenrohren vorgenommen; die Aufarbeitung auf Säure- und Neutralteil erfolgte, wie oben angegeben. Bei den sehr reaktionsfähigen 2-Methyl-benzoxazinonen mußte eine vorzeitige Reaktion der Komponenten während des Einfüllens, Zuschmelzens und Aufheizens verhindert werden. Die ersteren wurden deshalb in dünnwandige Ampullen eingeschmolzen und in die Rohre mit der HN_3 -Lösung gebracht, zugeschmolzen und im Ölbad aufgeheizt. Durch einen Glasstempel mit Dorn wurden die Ampullen nach Erreichen der Reaktionstemperatur durch kräftiges Hin- und Herschütteln zertrümmert. Beim Öffnen der Rohre wurde kein nennenswerter Überdruck festgestellt.

4.46 g (20 mMol) 2-Phenyl-3.1-benzoxazinon-(4) und 0.91 g (21 mMol) HN_3 lieferten, in 34 ccm Chloroform 1 Stde. erhitzt, 4.31 g (III, $R=C_6H_5$), aus Amylacetat Zers.-P. 152—154° und 0.785 g 1-Benzoyl-benzimidazol, aus Methyl-isopropyl-keton Schmp. 195°.

Der gleiche Ansatz ergab, 5 Stdn. erhitzt, 3.72 g und 1.24 g der beiden Produkte.

3.22 g (20 mMol) frisch sublimiertes 2-Methyl-3.1-benzoxazinon-(4) und 1.0 g (23 mMol) HN_3 in 12 ccm Chloroform ergaben nach 1 stdg. Erhitzen auf 110—115° 3.57 g III ($R=CH_3$), aus Amylacetat Zers.-P. 170—172° und 0.11 g 1-Acetyl-benzimidazol, aus absol. Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle Schmp. 210—212°.

$C_9H_8N_2O_2$ (176.2) Ber. C 61.36 H 4.58 N 15.90 Gef. C 61.24 H 4.74 N 15.73

2.53 g (10 mMol) 2-[p-Methoxy-phenyl]-3.1-benzoxazinon-(4) und 0.86 g (20 mMol) HN_3 in 20 ccm Chloroform ergaben nach 1 stdg. Erhitzen auf 110—115° 1.81 g III ($R=C_6H_4 \cdot OCH_3(p)$) vom Zers.-P. 173—175° und 0.91 g des zugehörigen 1-Anisoyl-benzimidazolons, aus Methyl-isopropyl-keton Schmp. 233—235°.

$C_{15}H_{12}N_2O_3$ (268.3) Ber. C 67.15 H 4.51 N 10.48 Gef. C 67.29 H 4.66 N 10.33

2.68 g (10 mMol) 2-[p-Nitro-phenyl]-3.1-benzoxazinon-(4) und 0.48 g (11 mMol) HN_3 ergaben, in 15 ccm Chloroform wieder 1 Stde. auf 110—115° erhitzt, 0.395 g III ($R=C_6H_4 \cdot NO_2(p)$) (Zers.-P. 199—200°) und 2.33 g Ausgangsprodukt vom Schmp. 206—207°.

2.06 g (10 mMol) 8-Nitro-2-methyl-3.1-benzoxazinon-(4) und 0.48 g (11 mMol) HN_3 ergaben, in Chloroform 1 Stde. bei 110—115° gehalten, 1.85 g III ($R=CH_3$, $S=6-NO_2$) (Zers.-P. 164—167°) und 0.51 g N-Acetyl-3-nitro-anthranilsäure vom Schmp. 173—175°, die bei der Aufarbeitung aus dem nicht umgesetzten Ausgangsprodukt entstanden war.

$C_9H_8N_2O_5$ (224.2) Ber. N 12.50 Gef. N 13.04

1.03 g (5 mMol) 7-Nitro-2-methyl-3.1-benzoxazinon-(4) und 0.25 g (6 mMol) HN_3 ergaben, in 8 ccm Chloroform wie vorher behandelt, 0.52 g III ($R=CH_3$, $S=5-NO_2$) (Zers.-P. 191—194°), 0.32 g Ausgangsprodukt, Schmp. 139—140°, und 0.30 g N-Acetyl-4-nitro-anthranilsäure (entspr. 0.28 g Ausgangsmaterial), Schmp. 213—215°.

1.03 g (5 mMol) 6-Nitro-2-methyl-3.1-benzoxazinon-(4) und 0.25 g (6 mMol) HN_3 in 10 ccm Chloroform ergaben 1.12 g III ($R=CH_3$, $S=4-NO_2$), Zers.-P. 185—187°, und 0.1 g Ausgangsprodukt, Schmp. 159—161°.

1-[o-Tolyl]-5-phenyl-tetrazol (X): 68.8 g Benzoessäure-o-tolylimid-chlorid (IX)¹¹⁾ (0.3 Mol) wurden in einer Druckflasche mit 13.8 g (0.32 Mol) HN_3 in 170 ccm Chloroform übergossen. Unter Erwärmung entstand nach kurzer Zeit eine klare Lösung. Nach 4tägigem Stehenlassen

bei Raumtemperatur wurde filtriert, das Lösungsmittel abgedunstet und der Rückstand aus absol. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 67.2 g (95% d. Th.), Schmp. 93.5–94.5°.

$C_{14}H_{12}N_4$ (236.3) Ber. C 71.17 H 5.13 N 23.71 Gef. C 71.19 H 5.39 N 23.84

1-[o-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazol (III, $R = C_6H_5$): 4.72 g (20 mMol) *X* wurden mit 3 g Kaliumpermanganat in 400 ccm Wasser und 10 ccm 2 *n* NaOH versetzt, 6 Stdn. auf 5–80° erwärmt, nach dem Abkühlen filtriert, mit etwas konz. Salzsäure angesäuert und das nicht verbrauchte Permanganat mit schwefliger Säure reduziert. Über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt, hatte sich die Tetrazolcarbonsäure kristallin abgeschieden. Zweimaliges Umkristallisieren aus Amylacetat lieferte 2.08 g (39% d. Th.) grobe rhombische Kristalle, die nach Zers.-P., Mischprobe und dem IR-Spektrum (KBr-Preßling) mit dem oben bereiteten Produkt identisch sind.

1-[m-Tolyl]-5-phenyl-tetrazol (XIX, CH_3 statt CO_2H): 115 g (0.5 Mol) *Benzoessäure-m-Tolylimid-chlorid*¹¹⁾ wurden in einem Druckkolben mit 23.65 g (0.6 Mol) HN_3 in 250 ccm Chloroform übergossen und nach 4 Tagen aufgearbeitet: 90.3 g (76%), aus absol. Äthanol grobe Spieße vom Schmp. 96–98°.

$C_{14}H_{12}N_4$ (236.3) Ber. C 71.17 H 5.13 N 23.71 Gef. C 70.98 H 5.03 N 23.82

1-[m-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazol (XIX): 47.2 g (0.2 Mol) des *m-Tolyl-tetrazols* wurden mit 88 g Kaliumpermanganat in 3 l Wasser und 100 ccm 2 *n* NaOH 15 Stdn. unter Rühren auf 80 bis 85° erwärmt. Nach Aufarbeitung wie oben schieden sich im Kühlschrank 19 g XIX ab. (Umsatz ber. aus dem zurückgewonnenen Ausgangsmaterial (16 g) 66%; Ausb. 54% d. Th., bez. auf den Umsatz.) Aus Amylacetat wurde zweimal umkristallisiert, Schmp. 224–226° (Zers.).

$C_{14}H_{10}N_4O_2$ (266.3) Ber. C 63.15 H 3.79 N 21.04 Gef. C 63.11 H 4.11 N 21.31

Tetrazolo[1,5-f]phenanthridin (VII): 2.14 g (10 mMol) *6-Chlor-phenanthridin*¹²⁾ (VIII) wurden in einer Druckflasche mit 0.48 g (11 mMol) HN_3 in 8 ccm Chloroform versetzt. Unter schwacher Erwärmung ging das Chlorphenanthridin in Lösung; nach etwa 30 Min. begann die Abscheidung eines feinkristallinen Niederschlags, der nach 16 Stdn. abfiltriert und mit dem Verdampfungsrückstand des Filtrats vereinigt wurde. Umlösen aus viel Isopropylalkohol ergab flaumige, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 228–230°. Ausb. 2.15 g (96% d. Th.).

$C_{13}H_8N_4$ (220.2) Ber. C 70.90 H 3.67 N 25.44 Gef. C 70.75 H 3.95 N 25.36

B. Abbau des *1-[o-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazols*

Äthylester: 53.26 g (0.2 Mol) III ($R = C_6H_5$) wurden in 350 ccm absol. Äthanol gelöst, in der Kälte mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und hierauf 3 Stdn. unter weiterem HCl-Durchleiten in gelindem Sieden gehalten. Nach dem Abdestillieren des überschüss. Alkohols hinterblieb eine beim Erkalten glasig erstarrende Masse, die mit Natriumhydrogencarbonatlösung behandelt wurde, um nicht veresterte Säure zu entfernen. Der Ester hinterblieb dabei in fester Form, ein kleiner Rest wurde der wäßr. Phase mit Äther entzogen. Nach Umkristallisieren aus Isopropylalkohol Schmp. 82–84°. Ausb. 38.16 g (63%).

$C_{16}H_{14}N_4O_2$ (294.3) Ber. C 65.30 H 4.80 N 19.04 Gef. C 65.21 H 4.74 N 19.52

Hydrazid: 29.43 g (0.1 Mol) des *Esters* wurden mit 15 ccm absol. Äthanol angeteigt, 6 g (0.2 Mol) wasserfreies Hydrazin hinzugefügt und 4 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach

¹¹⁾ F. JUST, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 982 [1896].

¹²⁾ L. OYSTER und H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. **43**, 209 [1921].

dem Entfernen des Alkohols wurde aus Isopropylalkohol/Methanol (1:1) umkristallisiert. Ausb. 23.21 g (83%), Schmp. 178–180°.

$C_{14}H_{12}N_6O$ (280.3) Ber. N 29.99 Gef. N 29.40

Säureazid (IV): 22.42 g (0.08 Mol) des *Hydrazids* wurden in 150 ccm *n* HCl unter Eiskühlung und kräftigem Rühren langsam mit 8 g *Natriumnitrit* in 40 ccm Wasser versetzt. Die Umsetzung erfolgte sofort unter Abscheidung des kristallisierten Azids. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit viel eiskaltem Wasser und wenig kaltem Alkohol wurde über Phosphorpentoxid getrocknet. Das Azid verpufft in der Flamme, ist aber nicht schlagempfindlich. Ausb. 21.21 g (91% d. Th.) vom Zers.-P. 94–96°.

$C_{14}H_9N_7O$ (291.3) Ber. N 33.67 Gef. N 33.36

Im IR-Spektrum des Azids (KBr-Preßling) finden sich, neben den Tetrazolbanden bei 690, 740, 763 und 782/cm eine Carbonylbande bei 1693 und die Azidbande bei 2168/cm.

1-[o-Carbäthoxyamino-phenyl]-5-phenyl-tetrazol (V, R = CO₂C₂H₅): 20.37 g (0.07 Mol) *IV* wurden in 200 ccm absol. Äthanol langsam zum Sieden erhitzt, so daß die Stickstoffentwicklung nicht zu heftig wurde. Nach einer Stde. war die Umsetzung beendet. Das überschüss. Äthanol wurde abdestilliert, der kristalline Rückstand mit kaltem Äthanol gewaschen und schließlich aus nicht zuviel Äthanol umkristallisiert: 19.09 g (88%) vom Schmp. 165–167°.

$C_{16}H_{15}N_5O_2$ (309.3) Ber. N 22.64 Gef. N 22.52

1-[o-Amino-phenyl]-5-phenyl-tetrazol (V, R = H): 15.5 g (0.05 Mol) des *Urethans* wurden mit 200 ccm 4 *n* KOH 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht, noch heiß filtriert und 12 Stdn. im Eisschrank aufbewahrt, wobei sich ein gelbbraunes Kristallinat abschied, das mit Wasser alkalifrei gewaschen wurde. Aus der Mutterlauge wurde nach dem Ansäuern das nicht umgesetzte Urethan mit Äther entfernt und nach dem Alkalisieren noch eine kleine Menge des Amins isoliert. Umkristallisieren aus Isopropylalkohol ergab feine, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 175–176°. Ausb. 6.4 g (54% d. Th.).

$C_{13}H_{11}N_5$ (237.3) Ber. C 65.80 H 4.68 N 29.52 Gef. C 65.91 H 5.14 N 29.33

Tetrazolo[1.5-f]phenanthridin (VII): 2.37 g (10 mMol) des *Aminotetrazols* wurden unter Erwärmen in 70 ccm Äthanol gelöst und unter Eiskühlung mit 3 ccm konz. Salzsäure versetzt. Ohne Rücksicht auf eine geringfügige Abscheidung wurden im Verlauf von 30 Min. unter kräftigem Rühren 1.5 ccm (11 mMol) 90-proz. *Isoamylnitrit* tropfenweise hinzugegeben. Der sich abscheidende, feinkristalline gelbstichige Niederschlag (1g) wurde aus Isopropylalkohol umkristallisiert, Zers.-P. 218–219°. Der Analyse nach handelt es sich wahrscheinlich um das *1.3-Bis-[2-(5-phenyl-tetrazolyl-(1))-phenyl]-triazen-(1)*.

$C_{26}H_{19}N_{11}$ (485.5) Ber. C 64.32 H 3.95 N 31.76 Gef. C 64.34 H 4.04 N 32.03

Aus dem Filtrat wurden nach dem Einengen 1.2 g (54% d. Th.) farblose, verfilzte Nadeln isoliert, die durch Umkristallisieren aus Isopropylalkohol oder durch Sublimation i. Hochvak. bei 170° Badtemperatur leicht analysenrein erhalten werden konnten. Schmp. 228–230°. Nach dem Misch-Schmp. und den IR-Spektren identisch mit *VII* (S. 1581).

C. Thermolyse-Versuche

Zersetzung von 1-[o-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazol (III, R = C₆H₅) ohne Lösungsmittel: 2.66 g (0.01 Mol) der Tetrazolcarbonsäure wurden im CO₂-freien Stickstoffstrom langsam zum Schmelzen gebracht, wobei die bei der Thermolyse freiwerdende Stickstoffwasserstoffsäure in einer Vorlage nach FRESenius, beschickt mit 100 ccm *n*/₁₀ NaOH, aufgefangen wurde. Ein Vorversuch mit Barytlösung in der Vorlage hatte ergeben, daß bei der Pyrolyse kein Kohlendioxyd entwickelt wird.

Die Temperatur des Bades wurde im Abstand von 30 Min. jeweils um 10° erhöht (von 160° auf 220°). Nach 3 Stdn. wurde unterbrochen und aufgearbeitet. Die Rücktitration mit $n/10$ HCl ergab einen Verbrauch von 50.5 ccm $n/10$ NaOH = 49.5 % d. Th. HN_3 . Der gelbbraune, kristalline Rückstand im Zersetzungskolben enthielt kein III, $R = C_6H_5$, mehr und wurde mehrmals mit Äther digeriert. Der ätherlösliche Anteil war einheitlich und bestand aus 1.19 g I ($R = C_6H_5$) (53 %) vom Rohschmp. $100-120^\circ$, aus Essigester Schmp. und Misch-Schmp. $119-121^\circ$. Der ätherunlösliche Anteil lieferte beim Umlösen aus absol. Äthanol 0.6 g VI ($R = C_6H_5$) (25 %), aus absol. Äthanol Schmp. und Misch-Schmp. $193-195^\circ$. Aus der Mutterlauge nach Eindampfen und erneutem Umkristallisieren des Rückstands aus Methanol/Wasser (1:1) wurden noch 0.15 g XI ($R = H$) (11 %) vom Schmp. $306-309^\circ$ isoliert. (Umgerechnet auf XI ($R = C_6H_5$) sind das zusammen 36 % d. Th.)

Bei drei anderen, sonst in gleicher Weise ausgeführten Versuchen, wurde nur die Reaktionszeit variiert und die freigesetzte HN_3 bestimmt: Nach 35 Min. wurden 31 %, nach 120 Min. 40 %, nach 180 Min. 47 % d. Th. erhalten.

Thermische Spaltung des 1-[o-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazols (III, $R = C_6H_5$) in Chloroform bei $165-170^\circ$: 2.66 g (0.01 Mol) wurden mit 60 ccm Chloroform im Bombenrohr 3 Stdn. auf $165-170^\circ$ erhitzt. Das Rohr stand nach dem Erkalten unter mäßigem Gasdruck. Die fast klare, gelbliche Reaktionslösung wurde nach dem Eindunsten zur Trockne mit Natriumhydrogencarbonatlösung behandelt. Aus der Hydrogencarbonatlösung schieden sich nach dem Ansäuern und mehrstdg. Belassen im Kühlschrank 370 mg nichtumgesetzte Tetrazolylcarbonsäure ab (Rohschmp. $135-152^\circ$), aus Amylacetat Schmp. und Misch-Schmp. $152-154^\circ$.

Der neutrale Anteil wurde durch mehrmaliges Digerieren mit Äther in 2 Fraktionen zerlegt. Der ätherunlösliche Rückstand (240 mg vom Rohschmp. $170-290^\circ$) lieferte, aus absol. Alkohol umkristallisiert, 40 mg XI ($R = C_6H_5$) (4 % d. Th.), Schmp. $193-195^\circ$. Aus der Mutterlauge konnten noch 175 mg XI ($R = H$) (8.5 % d. Th.), Schmp. $309-311^\circ$, isoliert werden. Der ätherlösliche Anteil lieferte 1.52 g I ($R = C_6H_5$) (Rohschmp. $95-120^\circ$) (80 %), aus Essigester Schmp. und Misch-Schmp. $119-121^\circ$. (Die angegebenen Ausbeuten an Thermolyseprodukten beziehen sich auf 2.29 g umgesetzte Tetrazolylcarbonsäure.)

Umsetzung von 1-[o-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazol mit 6-Nitro-2-methyl-3,1-benzoxazinon-(4) in Chloroform bei $165-170^\circ$: Eine feingepulv. Mischung von 2.66 g (0.01 Mol) reinem III ($R = C_6H_5$) und 2.06 g (0.01 Mol) der frisch subl. 6-Nitroverbindung wurden nach Zugabe von 60 ccm Chloroform im Bombenrohr 3 Stdn. auf $165-170^\circ$ erhitzt. Nach dem Abkühlen lag bis auf eine geringfügige kristalline Abscheidung eine klare, gelbe Lösung vor. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wurde der kristalline Rückstand mit Natriumhydrogencarbonatlösung in einen neutralen und sauren Anteil zerlegt.

Beim mehrmaligen Digerieren mit Äther hinterblieben 0.09 g XI ($R = C_6H_5$) (5.3 %), aus absol. Äthanol Schmp. und Misch-Schmp. $193-195^\circ$. Beim Abdunsten der äther. Lösung wurden 1.34 g I ($R = C_6H_5$) (84 % d. Th.), aus Essigester Schmp. und Misch-Schmp. 121° , isoliert.

Aus der Hydrogencarbonatlösung wurde beim Ansäuern ein Tetrazolgemisch ausgefällt (2.25 g, Rohschmp. $135-185^\circ$). Durch öfteres Digerieren mit insgesamt 150 ccm Äther konnte das nichtumgesetzte Ausgangstetrazol in Lösung gebracht werden: 0.76 g vom Zers.-P. $151-153^\circ$. Der ätherunlösliche Rückstand (1.4 g, Rohschmp. $160-195^\circ$ (Zers.)) wurde zwei Min. mit Wasser ausgekocht, abfiltriert und nach dem Trocknen aus Amylacetat umkristallisiert. Es konnten so 1.05 g 1-[4-Nitro-2-carboxy-phenyl]-5-methyl-tetrazol (III, $R = CH_3$, $S = 4-NO_2$) (98 % d. Th.) vom Zers.-P. $184-186^\circ$ isoliert werden. Aus dem wäßr. Filtrat wurden 0.18 g 5-Nitro-acetanthränilsäure vom Schmp. $217-219^\circ$ gewonnen. Aus dem gelben salzsauren Filtrat der Tetrazol-Fällung konnten dann durch Ausschütteln mit Äther noch

0.89 g 5-Nitro-anthranilsäure vom Schmp. 270–275° herausgeholt werden. Die Ausbeuten beziehen sich auf 1.90 g umgesetztes Ausgangstetrazol bzw. auf 0.89 g umgesetztes 6-Nitro-2-methyl-benzoxazinon.

Thermische Stabilität von 1-[4-Nitro-2-carboxy-phenyl]-5-methyl-tetrazol (III, R = CH₃, S = 4-NO₂) in Chloroformlösung bei 165–170°: 1.25 g (0.005 Mol) Carbonsäure wurden in 30 ccm Chloroform im Bombenrohr 3 Stdn. auf 165–170° erhitzt. Der feinkristalline, gelbliche Niederschlag (0.69 g) wurde als Ausgangsmaterial, Zers.-P. 183–186°, identifiziert, ebenso wie 0.45 g aus der Chloroformlösung (zus. 91%). Daneben isolierte man noch 50 mg 5-Nitro-acetanthranilsäure (Schmp. 208–211°, Rohprodukt) und 40 mg 5-Nitro-anthranilsäure (Schmp. 255–270°, Rohprodukt).

Abbau von N-Benzoyl-anthranilsäureazid (XII, R = C₆H₅) nach Curtius: 5.32 g (0.02 Mol) des nach l. c.³⁾ dargestellten Säureazids wurden in Benzol langsam erwärmt; bei 70–80° Badtemp. trat lebhaft Gasentwicklung ein. Anschließend wurde noch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei eine klare Lösung erhalten wurde. Nach Erkalten wurde der voluminöse, kristalline Niederschlag (3.70 g, Rohschmp. 188–270°) fraktioniert aus absol. Äthanol kristallisiert: 2.26 g 1-Benzoyl-benzimidazolon (48%) vom Schmp. und Misch-Schmp. 194–196° sowie 1.26 g Benzimidazolon (47%), Schmp. und Misch-Schmp. 309–312°.

2.66 g (0.01 Mol) des Säureazids wurden in einer Druckflasche mit 0.48 g (0.01 Mol) HN₃ in 12 ccm Chloroform übergossen und 4 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Bei der Aufarbeitung der bald klar gewordenen Lösung wurde das Säureazid fast quantitativ zurück-erhalten.

Katalyt. Hydrierung von N-Benzoyl-anthranilsäureazid (XII, R = C₆H₅): 2.66 g (0.01 Mol) des Säureazids in 30 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden mit Raney-Nickel als Katalysator hydriert. Wasserstoffaufnahme etwa 215 ccm in 16 Stdn. 2.29 g (95% d. Th.) Rohprodukt (Schmp. 200–218°), dreimaliges Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser (1:1), lieferte verfilzte Nadeln vom Schmp. 216–219° (Schrumpfen ab 212°).

C₁₄H₁₂N₂O₂ (240.3) Ber. C 69.99 H 5.04 N 11.66 Gef. C 69.88 H 5.44 N 11.44

Thermische Zersetzung von 1-[m-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazol (XIX): 2.66 g (0.01 Mol) XIX wurden im trockenen, kohlensäurefreien Stickstoffstrom langsam zum Schmelzen gebracht und die gasförmigen Zersetzungsprodukte in 2 Vorlagen A und B übergetrieben. A, ein Auffanggefäß nach FRESNIUS, wurde mit 1.47 g (0.01 Mol) frisch dest. 3.1-Benzoxazinon-(4), gelöst in 80 ccm trockenem Chloroform, beschickt. B bestand aus einer Doppelgaswaschflasche, die mit 75 ccm titrierter Bariumhydroxylösung gefüllt war. Die Temperatur des Bades betrug 230–235°, die Reaktionszeit 3 Stdn. Schon nach 10 Min. begann die BaCO₃-Abscheidung in der Vorlage B. In A wurde nur eine geringe Abscheidung eines feinkristallinen Niederschlags beobachtet.

Nach 2½ Stdn. verfestigte sich die klare, lebhaft gasende Schmelze zu einem blaßgelben kristallinen Kuchen. Bei der Aufarbeitung wurden aus der Vorlage A 120 mg einer Substanz isoliert, deren Schmp. bei 110–112° lag, welche aber auf Grund des Stickstoffgehalts (8.93%) kein Tetrazol sein konnte. Die Chloroformlösung enthielt 1.52 g eines gelben, kristallinen Stoffes (Rohschmp. 140–170°), der in Natriumhydrogencarbonat völlig löslich war. Säure schied daraus Formanthranilsäure ab, nach dem Umkristallisieren aus Essigester 1.07 g (65% der eingesetzten Menge), Schmp. 165–167°. — Die Rücktitration der Bartylösung ergab einen Verbrauch von 95 ccm n/10 Ba(OH)₂-Lösung, entsprechend 95% d. Th. an CO₂. — Der kristalline Rückstand im Thermolyse-Kolben (1.85 g, Rohschmp. etwa 270–370°) ließ sich aus keinem gängigen Lösungsmittel umkristallisieren. Viermaliges Auskochen mit Tetrahydrofuran lieferte ein fast farbloses, kristallines Produkt vom Zers.-P. 370–375° mit einem Stickstoff-Gehalt von 13.9%.

SONDERDRUCK AUS
CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

HANS BEHRINGER und HANS JOACHIM FISCHER

Tetrazole, IV

Synthese und thermische Zersetzung von 1-Phenyl-5-[*o*-carboxy-phenyl]-tetrazol

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität München

Chem. Ber. 94. Jahrg. 1961

Nr. 9, Seiten 2562–2566

HANS BEHRINGER und HANS JOACHIM FISCHER

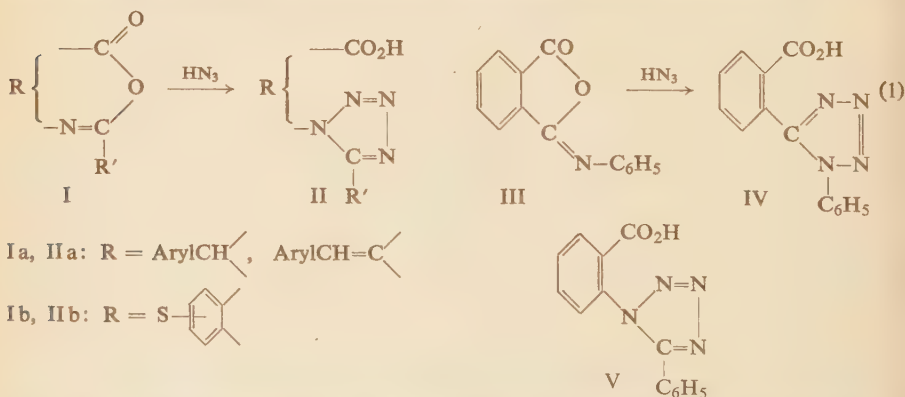
Tetrazole, IV¹⁾Synthese und thermische Zersetzung von 1-Phenyl-5-[*o*-carboxy-phenyl]-tetrazol

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität München

(Eingegangen am 27. März 1961)

Phthalisoanil (III) lagert Stickstoffwasserstoffsäure unter Ringöffnung zum 1-Phenyl-5-[*o*-carboxy-phenyl]-tetrazol (IV) an. Letzteres liefert bei der Thermolyse unter Wiederabspaltung von HN_3 als Hauptprodukt *N*-Phenyl-phthalimid (VI), daneben 3-Phenyl-2.4-dioxo-tetrahydrochinazolin (VII) und elementaren Stickstoff.

Cyclische *O*-Acylimidoäther wie z. B. Oxazolone-(5) (Ia) oder 3.1-Benzoxazinone-(4) (Ib) addieren überaus glatt Stickstoffwasserstoffsäure unter Ringöffnung und Bildung von *N*-1-substituierten Tetrazolcarbonsäuren (IIa bzw. IIb)¹⁾. In gleicher Weise reagiert auch Phthalisoanil (III) zu über 80% zum 1-Phenyl-5-[*o*-carboxy-phenyl]-tetrazol (IV), isomer mit dem in der III. Mitteil.¹⁾ beschriebenen 1-[*o*-Carboxy-phenyl]-5-phenyl-tetrazol (V). Beigemengt findet sich *N*-Phenyl-phthalimid (VI), das sich schon „bei längerem Aufbewahren“²⁾ aus Phthalisoanil bilden kann.

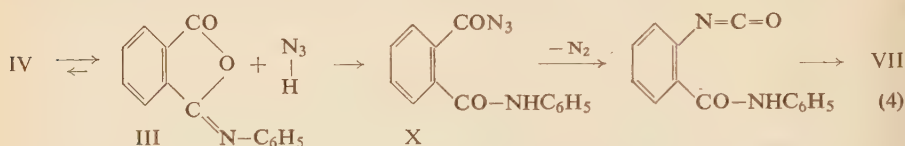


Wie sein Isomeres V spaltet auch IV bei der Thermolyse ohne Lösungsmittel ab 165 bis 170° Stickstoffwasserstoffsäure ab. Erhitzt man innerhalb von 3 Stdn. von 170 auf 230°, so lassen sich 52% d. Th. an HN_3 mit Stickstoff aus dem Thermolyseansatz herauspülen, während eine fast äquivalente Menge Phthalanil (VI) isoliert werden konnte (2a). Die andere Hälfte des Tetrazols ging unter Stickstoffentbindung in 3-Phenyl-2.4-dioxo-tetrahydrochinazolin (VII) über (2b):

¹⁾ III. Mitteil.: H. BEHRINGER und H. J. FISCHER, Chem. Ber. **94**, 1572 [1961].

²⁾ R. PUMMERER und G. DORFMÜLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 292 [1912].

Für die Bildung des 3-Phenyl-2,4-dioxo-tetrahydrochinazolins (VII) läßt sich noch eine zweite Möglichkeit diskutieren, welche sich an die Entstehung von *N*-Benzoyl-*o*-phenylharnstoff bei der thermischen Zersetzung des isomeren 1-[*o*-Carboxy-phenyl]-tetrazols V anlehnt¹⁾. In Analogie hierzu könnte die bei der Thermolyse von IV gemäß (2a) freiwerdende HN₃ mit dem entstandenen Phthalisoanil — noch vor dessen Umlagerung zum thermodynamisch stabileren Phthalanil*) — gemäß (4) rasch zum Phthal-anilsäure-azid (X) abreakieren, das dann bei der hohen Reaktionstemperatur (bei der die Nebenreaktion offensichtlich erst richtig zum Zug kommt) schnell nach CURTIUS zu VII abgebaut wird:



Eine Entscheidung zwischen (3b) und (4) kann bisher nicht getroffen werden, weil eine Untersuchung der Teilreaktion X → VII scheiterte; es gelang uns nicht, das Phthalsäure-anilid-azid (X) herzustellen.

Schon bei der Veresterung der *N*-Phenyl-phthalamidsäure mit Diazomethan trat bevorzugt Ringschluß zu *N*-Phenyl-phthalimid ein, und der dabei als Nebenprodukt entstehende Ester gab mit Hydrazin nicht das Hydrazid, sondern *N,N'*-Phthalyl-hydrazin.

Eine Unterscheidung der beiden Chemismen ist mit Hilfe eines 1-Phenyl-5-[*o*-carboxy-phenyl]-tetrazols, in dem der Tetrazolkohlenstoff ¹⁴C-indiziert ist, möglich.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE schulden wir für materielle Unterstützung Dank, Frau S. SCHOLZ und den Herren H. SCHULZ und G. WANDINGER für die Ausführung von Mikroanalysen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE**)

1-Phenyl-5-[o-carboxy-phenyl]-tetrazol (IV): Im Druckkolben wurden 22.3 g (0.1 Mol) *Phthalisoanil* mit einer Lösung von 5.2 g (0.12 Mol) *Stickstoffwasserstoffsäure* in Chloroform übergossen, wobei unter Erwärmung klare Lösung eintrat. Nach 1stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur begannen farblose abgestumpfte Spieße auszukristallisieren. Nach 4 Tagen wurden 17.3 g des bereits sehr reinen Tetrazols abfiltriert (Schmp. 163–166°) (Zers.). Der Rückstand des Filtrats wurde mit gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung behandelt und in Säure- und Neutralteil zerlegt. Der neutrale Anteil (3.12 g) wurde als *N*-Phenyl-phthalimid identifiziert. Aus dem Säureteil wurden nach Ansäuern mit halbkonz. Salzsäure restliche 4.6 g Tetrazolcarbonsäure ausgefällt. Die zuerst ölig-salbenartige Masse kristallisierte nach mehrstdg. Aufbewahren im Kühlschrank. Umkristallisieren aus Amylacetat lieferte die Säure analysenrein, Schmp. 164–166° (Zers.). Das IR-Spektrum zeigte keine Azidbande bei 4.6 μ. Gesamtausbeute 21.9 g (82% d. Th.).

C₁₄H₁₀N₄O₂ (266.3) Ber. C 63.15 H 3.79 N 21.04 Gef. C 63.35 H 4.09 N 20.99

*) Phthalanil reagiert weder bei Raumtemperatur noch bei 165–170° mit Stickstoffwasserstoffsäure.

**) Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Thermolyse-Versuche

a) *Thermische Spaltung von IV ohne Lösungsmittel*: 2.66 g (0.01 Mol) IV wurden, wie bei¹⁾ näher beschrieben, im CO₂-freien Stickstoffstrom zersetzt. Die Badtemperatur wurde im Abstand von 30 Min. jeweils um 10° von 170° auf 230° (Reaktionsdauer 3 Stdn.) erhöht. Die Rücktitration der vorgelegten $n/10$ NaOH ergab einen Verbrauch von 52 ccm, entspr. 52% d. Th. an HN₃. In den kalten Teil der Zersetzungsapparatur waren 0.31 g *N-Phenyl-phthalimid* (VI) vom Schmp. und Misch-Schmp. 206–209° sublimiert. Bei der Aufarbeitung des Rückstandes im Thermolysekolben konnte kein Ausgangstetrazol mehr gefunden werden. Mit Äther behandelt, lieferte das neutrale Zersetzungsprodukt einen unlöslichen Anteil (1.09 g, Roh-Schmp. 230–270°), der nach dem Umkristallisieren aus Methylisopropylketon in farblosen, flaumigen Nadelchen anfiel. Zur Analyse wurde nochmals aus demselben Lösungsmittel umkristallisiert, Schmp. 278–280°.

C₁₄H₁₀N₂O₂ (238.2) Ber. C 70.57 H 4.24 N 11.77 Gef. C 70.72 H 4.31 N 11.65

Die Mischprobe mit nach F. KUNKEL⁴⁾ hergestelltem 3-Phenyl-2,4-dioxo-tetrahydrochinazolin (VII) ergab keine Depression. Ausb. 46% d. Th. Der ätherlösliche Anteil hinterließ nach dem Abdunsten noch 0.81 g VI vom Schmp. und Misch-Schmp. 208–210°. Gesamtausbeute an VI 1.12 g = 50% d. Th.

b) *Thermische Spaltung in Chloroform-Lösung bei 165–170°*: 2.66 g (0.01 Mol) IV wurden in 60 ccm Chloroform im Bombenrohr 3 Stdn. auf 165–170° erhitzt. Beim Öffnen des erkalteten Rohres wurde nur ein sehr geringer Gasdruck festgestellt. Der nach dem Abdunsten des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde, wie üblich, mit NaHCO₃-Lösung zerlegt; man erhielt als Neutralteil 1.65 g VI (97.6% d. Th.), ferner 0.635 g nicht umgesetztes IV.

Eine feingepulverte Mischung von 2.66 g (0.01 Mol) der Tetrazolylcarbonsäure IV und 2.06 g (0.01 Mol) frisch sublimiertem 5-Nitro-acetantranil¹⁾ wurde nach Zugabe von 60 ccm Chloroform im Bombenrohr 3 Stdn. auf 165–170° erhitzt. Die Aufarbeitung der fast klaren, gelbstichigen Reaktionslösung (wie im entsprechenden Versuch der III. Mitteil.) ergab 0.98 g VI (70.5% d. Th.), aus Methylisopropylketon Schmp. und Misch-Schmp. 278–280°; 1.01 g nicht umgesetztes IV; 0.78 g 1-[4-Nitro-2-carboxy-phenyl]-5-methyl-tetrazol (Zers.-P. des Rohproduktes 169–176°, aus Amylacetat Schmp. und Misch-Schmp. 183–185°); 0.07 g 3-Phenyl-2,4-dioxo-tetrahydrochinazolin (VII) (4.7% d. Th.), aus Methylisopropylketon Schmp. und Misch-Schmp. 278–280°, und 1.21 g 5-Nitro-anthranilsäure, Schmp. 272–275° (aus 48-proz. Äthanol).

Methylester der N-Phenyl-phthalamidsäure: Nachdem Versuche, den Methylester aus der Säure in Methanol mit Chlorwasserstoff zu erhalten, völlig unbefriedigend verliefen (Ausbeute an Ester 5–8% d. Th., Hauptprodukt ist Phthalanil), wurde wie folgt verfahren:

Einer Suspension von 24.1 g (0.1 Mol) *N-Phenyl-phthalamidsäure*⁵⁾ in 300 ccm absol. Äther ließ man unter Feuchtigkeitsausschluß, Rühren und Eiskühlung innerhalb von 40 Min. eine Lösung von 5.3 g Diazomethan (0.12 Mol) in 250 ccm absol. Äther zutropfen. Nach 2 Stdn. wurde der Äther abgedampft und der feste Rückstand mit Isopropyläther heiß ausgezogen. Dabei gingen 9.8 g (38.7% d. Th.) in Lösung und schieden sich beim Einengen, nach dem Abkühlen in feinen farblosen Nadeln vom Schmp. 108–110° ab.

C₁₅H₁₃NO₃ (255.3) Ber. N 5.49 Gef. N 5.49

Der in Isopropyläther unlösliche Anteil (12.4 g, 56% d. Th.) vom Schmp. 209–211° bestand aus *N-Phenyl-phthalimid*.

4) Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1237 [1910].

5) P. H. VAN DER MEULEN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **15**, 347 [1896].

Versuche, den auf die obige Weise hergestellten Ester mit wasserfreiem Hydrazin in absol. Methanol bei Raumtemperatur in das zugehörige Hydrazid überzuführen, ergaben immer nur *N.N'*-Phthalyl-hydrazin⁶⁾, das quantitativ in farblosen, sehr feinen Nadeln vom Schmp. 344–347° (Zers.) aus Äthanol anfiel.

$C_8H_6N_2O_2$ (162.1) Ber. N 17.28 Gef. N 17.58

⁶⁾ TH. CURTIUS und A. DAVIDS, J. prakt. Chem. [2] **54**, 72 [1896].

SONDERDRUCK AUS
CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

HANS BEHRINGER und HANS JOACHIM FISCHER

Tetrazole, V

Synthese und Thermolyse des 1.1'-Bis-[5-phenyl-tetrazols]

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität München

Chem. Ber. 95. Jahrg. 1962

Nr. 10, Seiten 2546—2556

HANS BEHRINGER und HANS JOACHIM FISCHER

Tetrazole, V¹⁾

Synthese und Thermolyse des 1.1'-Bis-[5-phenyl-tetrazols]

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität München

(Eingegangen am 16. April 1962)

Die Synthese des 1.1'-Bis-[5-phenyl-tetrazols] (XIII), ausgehend von Dibenzhydrazid-dichlorid (III), wird beschrieben und der Chemismus seiner thermischen Zersetzung untersucht. Auf IR-spektroskopischem und präparativem Weg ließ sich zeigen, daß dabei *ein* Tetrazolring geöffnet wird; das intermediäre Imidazid (XIV) erleidet einen Curtius-Abbau zum Carbodiimid X, welches der Polymerisation anheimfällt.

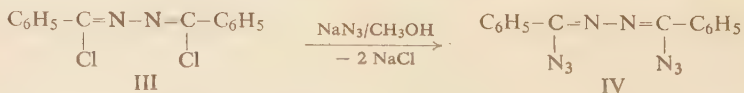
Eine Anzahl von Beobachtungen spricht dafür, daß der Energieunterschied zwischen dem Bindungssystem des Imidazids I und des ringtautomeren aromatischen Tetrazols II durch geeignete Substituenten so stark vermindert werden kann, daß es zu Tautomerie-Gleichgewichten beider Verbindungstypen kommt²⁾. Als Voraussetzung



für den Ringschluß ist eine Einwinkelung der linearen Azidgruppe erforderlich. Eine solche scheint nach Berechnungen von J. D. ROBERTS³⁾ mit Hilfe der LCAO-Methode keines großen Energieaufwandes zu bedürfen.

Ein direkter qualitativer Nachweis solcher Gleichgewichte $\text{I} \rightleftharpoons \text{II}$ gelang kürzlich J. H. BOYER und E. J. MILLER⁴⁾ für Lösungen von 1.5-Tetrazolo-benzothiazol-(1.3) und 8-Nitro-pyridotetrazol.

Im Zusammenhang mit dieser „Ring-Ketten“-Tautomerie $\text{I} \rightleftharpoons \text{II}$ interessierten wir uns für das 1.1'-Bis-[tetrazolyl]-System. Einer großen Anzahl von 5.5'-verknüpften Bis-tetrazolen steht nur ein einziger Syntheserversuch eines *N,N'*-Bis-tetrazols gegenüber. R. STOLLÉ und A. NETZ⁵⁾ erhielten bei der Umsetzung von Dibenzhydrazid-dichlorid



1) IV. Mitteil.: H. BEHRINGER und H. J. FISCHER, Chem. Ber. **94**, 2562 [1961].

2) Vgl. die Übersicht von R. HUISGEN, Angew. Chem. **72**, 359 [1960], Abschnitt C; ferner K. A. JENSEN und C. PEDERSEN, Acta chem. scand. **15**, 991 [1961].

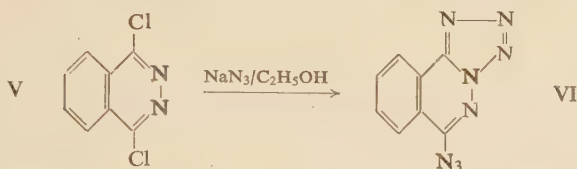
3) Chem. Ber. **94**, 273 [1961].

4) J. Amer. chem. Soc. **81**, 4671 [1959].

5) Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1297 [1922].

(III) mit Natriumazid in Methanol das entsprechende Diazid (IV), das aber keinerlei Neigung zeigte, in das tautomere Bistetrazol (XIII) überzugehen.

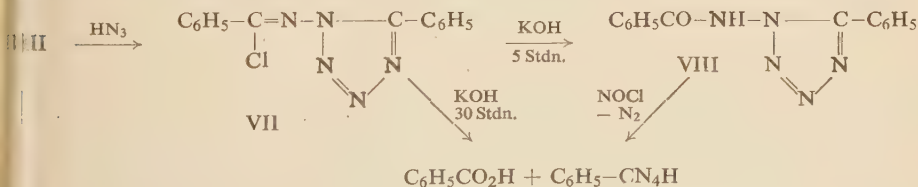
Bei der Azidierung des III formal vergleichbaren Dichlorphthalazins V konnten R. STOLLÉ und H. STORCH⁶⁾ lediglich *einen* Tetrazolring zum 6-Azido-tetrazolo[5.1-a]-phthalazin (VI) zu kondensieren. Die zweite Azidgruppe zeigt keine Tendenz, einen weiteren Tetrazolring zu schließen.



Bislang scheint noch kein 5- oder 6-gliedriger Heterocyclus mit *zwei* anellierten Tetrazolringen bekannt zu sein⁷⁾.

SYNTHESE DES 1,1'-BIS-[5-PHENYL-TETRAZOLS]

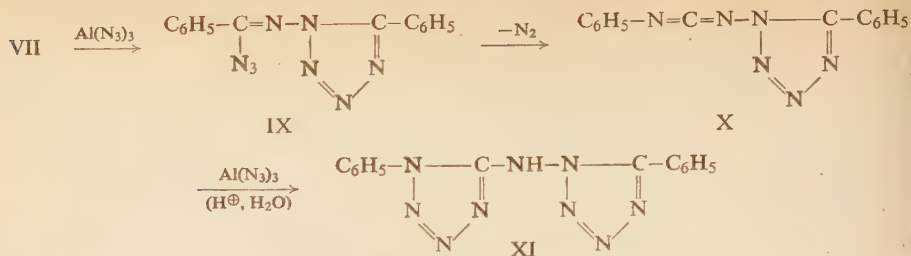
Wie R. STOLLÉ gingen auch wir vom Dibenzhydrazid-dichlorid (III) aus, dessen Azidierung wir zuerst mit Aluminiumazid in Tetrahydrofuran versuchten. Jedoch unterblieb jegliche Reaktion. Mit Stickstoffwasserstoffsäure in Chloroform bei Raumtemperatur erhält man dagegen in 85-proz. Ausbeute das noch nicht beschriebene *N,N*-[5-Phenyl-tetrazolyl-(1)]-benzimidichlorid (VII), dessen Konstitution aus der alkalischen Verseifung mit 5*n* KOH zu Benzoesäure und 5-Phenyl-tetrazol folgt. Hierbei läßt sich als Zwischenprodukt das 1-Benzoylamino-5-phenyl-tetrazol (VIII) isolieren, welches mit Nitrosylchlorid unter Stickstoffentwicklung ebenfalls in Benzoesäure und 5-Phenyl-tetrazol gespalten wird.



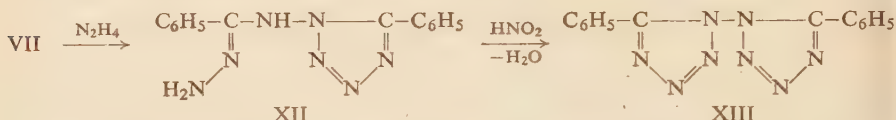
Eine weitergehende Azidierung von VII mit Stickstoffwasserstoffsäure glückte auch bei 115° nicht. Mit einem Mol. Aluminiumazid in siedendem Tetrahydrofuran behandelt, ließ sich in III zwar Chlorid gegen Azid austauschen; die Reaktion ging aber noch weiter. Wir isolierten in 80-proz. Ausbeute das bereits von STOLLÉ und NETZ⁵⁾ aus III durch 20stdg. Kochen mit Natriumazid in Alkohol erhaltene 1-[(1-Phenyl-tetrazolyl-(5))-amino]-5-phenyl-tetrazol (XI), das im IR-Spektrum keine Azidbande bei 2150/cm aufweist. Seine Bildung ist nach STOLLÉ⁵⁾ leicht erklärlich: Das intermediäre Tetrazolyl-imidazid IX geht unter Stickstoffabspaltung in das Carbodiimid X über, das nun im wasserfreien Reaktionsmilieu erneut azidiert wird.

⁶⁾ J. prakt. Chem. (2) 135, 128 [1932].

⁷⁾ Vgl. C. BENSON, L. W. HARTZEL und E. A. OTTEN, J. Amer. chem. Soc. 76, 1858 [1954]; G. A. REYNOLDS, J. A. VAN ALLEN und J. F. TINKER, J. org. Chemistry 24, 1205 [1959].



Die Angliederung eines zweiten Tetrazolringes an VII gelang schließlich schrittweise. Aus VII wurde mit wasserfreiem Hydrazinhydrat in ätherischer Lösung das zugehörige Hydrazid-imid XII hergestellt. In wäßrig-salzsaurer Lösung bei 0–2° ließ es sich glatt diazotieren und lieferte nahezu quantitativ eine zum STOLLÉschen Dibenzhydrazid-diazid IV isomere Verbindung, bei der es sich um das gesuchte Bistetrazol XIII handelt.



1.1'-Bis-[5-phenyl-tetrazol] (XIII) kristallisiert aus wasserfreiem Essigester in farblosen, derben Säulchen vom Zers.-P. 120–121°, während das STOLLÉsche Bisazid IV in gelben Nadeln, Zers.-P. 136–138°, erhalten wird*). Letzteres läßt sich ohne erkennbare Zersetzung aus trockenen Lösungsmitteln umkristallisieren, das Bistetrazol XIII ist dagegen empfindlicher und kann nicht ohne größere Verluste zurückgewonnen werden. Sein Zers.-P. verändert sich bei längerem Lagern an der Luft nicht. In der Flamme explodieren beide Verbindungen.

Im IR-Spektrum von XIII fehlen die Azidbanden, dafür finden sich die für viele 1.5-disubstituierte Tetrazole typischen Banden bei 714 und 729/cm**). Im Gegensatz dazu weist das Bisazid IV keine Absorption in diesem Bereich auf, zeigt aber bei 2080–2190/cm eine sehr starke, vierfach aufgespaltene asymmetrische und bei 1305/cm eine gleichfalls sehr kräftige symmetrische Azidbande^{4,8,9)}. Auch die UV-Spektren stützen die Konstitution der beiden Isomeren. Das STOLLÉsche Bisazid IV zeigt die Azidbande bei 273 mμ (ε = 12450) neben einem langwelligen Maximum bei 361 mμ (ε = 10970). Beide Banden fehlen erwartungsgemäß im Spektrum des Bistetrazols XIII, das nur bei 250 mμ (ε = 22320) absorbiert. Nach diesen Befunden ist auch die dritte Strukturmöglichkeit für XIII bzw. IV, die eines Tetrazolyl-benzimidazids IX auszuschließen.

*) STOLLÉ sagt nichts über die Farbe von IV aus.

**) Bei etwa 30 in dieser, der III. und IV. Mitteil. beschriebenen 1.5-disubstituierten Tetrazolen konnten wir im Fingerprintgebiet von 710–770/cm, welches auch von anderen Autoren zur Kennzeichnung von Tetrazolen herangezogen worden ist^{4,8,10)}, zwei bzw. drei scharfe Banden mittlerer bis starker Intensität beobachten (vgl. Tab. 4, S. 72, Dissertat. H. J. FISCHER, Univ. München 1962). Den von E. LIEBER et al.^{8,10)} zur Charakterisierung seiner Tetrazole angegebenen Bandenbereich von 970–1085/cm (drei Banden) berücksichtigten wir nicht, da sowohl XIII als auch IV in diesem Gebiet absorbieren.

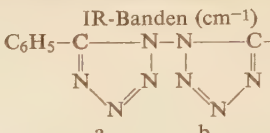
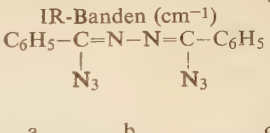
⁸⁾ E. LIEBER, D. R. LEVERING und L. J. PATTERSON, *Analytic. Chem.* **23**, 1594 [1951].

⁹⁾ YU. N. SHEINKER und YA. K. SYRKIN, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Fiz.* **14**, 478 [1950]; *C. A.* **45**, 3246f [1951].

¹⁰⁾ E. LIEBER und T. ENKOJI, *J. org. Chemistry* **26**, 4472 [1961].

tung der Tetrazolbanden) im geschlossenen Rohr erhitzt, abgekühlt und im fraglichen IR-Bereich analysiert (Tab.).

Vergleich der IR-Absorptionsspektren äquimolarer Lösungen von 1.1'-Bis-[5-phenyl-tetrazol] (XIII) und Bis-[α -azido-benzyliden]-hydrazin (IV) in Chloroform und Schwefelkohlenstoff

Erhitzungsdauer	IR-Banden (cm ⁻¹) 			IR-Banden (cm ⁻¹) 		
	a	b	c	a	b	c
1) 30 Min. bei Raumtemperatur	710, 725 (s)	—	—	—	2100—2235 (s) (sym) 1310	—
2) 30 Min. bei 50°	716, 751 (m)	2137 (s)	2260 (schw)	—	2100—2235 (s) (sym) 1310	—
3) 30 Min. bei 70°	718, 752 (m)	2136 (s)	2260 (schw)	—	2100—2235 (s) (sym) 1310	—
4) 30 Min. bei 70° nach 6 tägigem Stehenlassen analysiert	718, 752 (m)	—	2265 (m)	—	2100—2235 (s) (sym) 1310	—
5) 2 1/2 Stdn. bei 70°	718, 752 (m)	—	2268 (m)	—	2100—2235 (s) (sym) 1300	—
6) Rückstand von Versuch 4) und 5)	724, 753 (s)	—	—	—	2080—2185 (s) (sym) 1305	—

a = Tetrazolbanden, b = Azidbanden, c = vermutete Carbodiimidbanden. s = stark, m = mittel, schw = schwach.

Die Versuche 1—4 zeigen, daß IV unter den vorgegebenen Bedingungen keinerlei Umwandlung erfährt, während XIII bereits nach 1/2stdg. Erwärmen auf 50° eine starke Azidbande aufweist, deren Extinktionswert im Versuch bei 70° sich verdoppelt. Die Versuche 4 und 5 lassen erkennen, daß die Azidbande nur *vorübergehend* auftritt.

Neben den neu auftauchenden Azidbanden bei 2136/cm erscheint im Spektrum des sich umwandelnden Bistetrazols nach kurzzeitigem Erwärmen *vorübergehend* noch eine weitere Bande schwacher bis mittlerer Intensität bei 2260—2270/cm, bei der es sich in Übereinstimmung mit den präparativen Befunden möglicherweise um eine Carbodiimid-Bande handelt *).

In Versuch 6 haben wir uns davon überzeugt, daß in den Rückständen der Thermolyseversuche mit XIII außer der Tetrazolabsorption keine der in der Tabelle angegebenen Banden auftreten.

Wir sehen in dem intermediären Auftreten eines Azids ein wichtiges Argument für den Verlauf der Thermolyse des Bistetrazols XIII; das primär gebildete N-[5-Phenyl-tetrazolyl-(1)]-benzimid-azid IX, fällt, wie oben schon formuliert, dem Curtius-Abbau anheim und liefert das Carbodiimid X, das rasch polymerisiert^{12,14)}.

*) Nach H. G. KHORANA^{12,13)} wie auch G. D. MEAKINS und R. J. MOSS¹⁵⁾ absorbieren einfache, disubstituierte Carbodiimide bei 2100 bis 2145/cm. Die von uns beobachtete Bandenverschiebung um 120/cm könnte vielleicht durch den elektronenanziehenden Tetrazolylrest des Carbodiimids X bewirkt worden sein.

¹²⁾ Chem. Reviews **53**, 145 [1953].

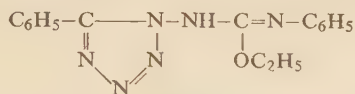
¹³⁾ Canad. J. Chem. **32**, 261 [1954].

¹⁴⁾ E. SCHMIDT und W. STRIEWSKY, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1285 [1941]; E. SCHMIDT, W. STRIEWSKY, H. v. MARTIUS und F. HITZLER, Liebigs Ann. Chem. **568**, 192 [1950]; E. SCHMIDT, F. HITZLER und E. LAHDE, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1933 [1938].

¹⁵⁾ J. chem. Soc. [London] **1957**, 993.

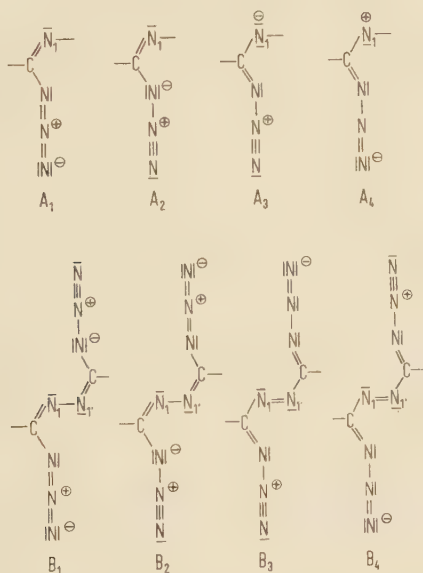
Unsere präparativen Beobachtungen sichern diesen Chemismus. Beim 2½stdg. Erhitzen von XIII in trockenem Benzol oder siedendem Toluol wurde 1.0 Moläquiv. Stickstoff entbunden, entsprechend dem Übergang IX→X. Unter gleichen Bedingungen läßt sich dagegen das Bisazid IV zu 88% zurückisolieren.

Um die Carbodiimid-Stufe abzufangen, bedienten wir uns der schon von STOLLÉ benutzten Reaktion mit Äthanol. In siedender chloroformischer Lösung in Gegenwart von Äthanol entstand aus XIII in 97-proz. Ausbeute der Isoharnstoff XVII. Das Bisazid reagierte unter den gleichen Bedingungen nicht mit Äthanol.



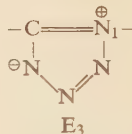
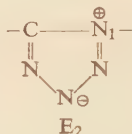
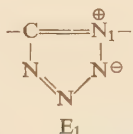
XVII

STOLLÉ und NETZ⁵⁾ hatten IV nur durch 16stdg. Erhitzen mit *Methanol* auf 100° in das XVII entsprechende *O-Methyl*-isoharnstoffderivat überführen können. Ein analoger Versuch in siedendem Äthanol ergab erst nach 10stdg. Kochen 89% XVII, während XIII schon nach 15 Min. langem Kochen praktisch quantitativ in XVII umgewandelt wurde.



Der Stabilitätsunterschied zwischen IV und XIII kann u. E. durch die verschiedenartige elektronische Wechselwirkung der jeweiligen Molekelhälften erklärt werden. Beim Bisazid IV läßt sich wegen der Donator-Acceptor-Natur der Azidgruppe die „Imidazid“-Mesomerie ($A_1 \leftrightarrow A_2 \leftrightarrow A_3$) der Molekelteile auf eine Kette von zehn Atomen ausdehnen ($B_1 \leftrightarrow B_2 \leftrightarrow B_3 \leftrightarrow B_4$, B₁ und B₂ entstehen durch Kombination von A₁ mit A₂, B₃ und B₄ durch eine solche von A₃ mit A₄).

Bei XIII ist eine elektronische Beziehung, wie sie bei IV oder auch in den isomeren 5.5'-Bis-tetrazolen C*) zwischen den beiden Molekelteilen besteht, dagegen nicht möglich. Vielmehr ist sogar eine gegenseitige Mesomeriestörung der 1.1'-verknüpften Tetrazolkerne vorhanden. Die N_1, N_1' -Atome können in den polaren Grenzstrukturen E_1, E_2, E_3 — jeder Tetrazolring für sich betrachtet — nur eine $\oplus$ -Formalladung tragen. Damit ist einerseits ein Elektronenübergang vom einen in den anderen heterocyclischen Kern ausgeschlossen, andererseits werden auch zwitterionische Strukturen mit gleichartiger Ladungsverteilung in *beiden* Tetrazolkernen unmöglich wegen des Verbots gleichnamiger benachbarter Formalladungen.



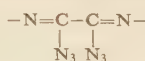
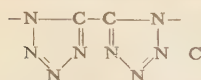
Die Kalottenmodelle für XIII, C und IX zeigen, daß nur *trans*-Konfigurationen der Molekelhälften bezüglich der zentralen Bindung möglich sind. Bei XIII und IX lassen die Modelle erkennen, daß jeweils einer der Benzolkerne mit dem Restmolekül *nicht coplanar* liegt.

Bringt bei XIII die Öffnung *eines* Ringes zur Imidazid-Gruppierung in IX eine Stabilisierung des Systems mit sich? Zunächst scheint es so zu sein, denn bekanntlich besitzt der N_1 -(ständige) Tetrazolylrest ausgeprägt elektronenanziehenden Charakter und außerdem erlaubt die Imidazid-Gruppe — dank der Eigenschaft des Azidrestes, als Elektronen-Donator wirken zu können — für IX dipolare Grenzformeln mit energetisch günstiger Ladungsverteilung**) (Kombinationen von E_1, E_2, E_3 mit A_2 und A_3 , nicht aber mit A_1 !). Im Gegensatz zu XIII wird jetzt die Mesomerie für den einen Tetrazolrest, trotz N_1 -Substitution, voll wirksam werden, während im offenen Imidazid-Teil des Moleküls wiederum die Strukturen A_2 und A_3 für die Mesomerie in Frage kommen. Vielleicht sind gerade diese Grenzformeln für den Übergangszustand der Azidimid-Zersetzung unter Stickstoffabspaltung von Bedeutung.

Im übrigen lassen sich für das Carbodiimid X, den Isoharnstoff XVII und andere vergleichbare Derivate des 1-Amino-tetrazols in bezug auf den Tetrazolkern bzw. den 1-Aminostickstoff Strukturen mit gleicher Ladungsverteilung angeben, wie sie soeben für das Tetrazolyl-imidazid angeführt wurden.

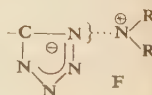
Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir verbindlichst für die finanzielle Förderung unserer Arbeiten, Frau J. WIMMER für die Aufnahme von IR-Spektren, Frau M. SCHWARZ und Herrn G. WANDINGER für die Ausführung von Mikroanalysen.

*) Bei diesen kann die Verteilung der Formalladungen auf die N-Atome der beiden Ringe in ganz ähnlicher Weise wie beim unsubstituierten Tetrazol vorgenommen werden.



Bei dem zu C und IV isomeren Bis-oxalsäureanilid-azid D ist dagegen (gerade umgekehrt wie bei IV) keine energetisch vernünftige Ladungsverteilung möglich.

**) Grenzformeln mit negativer Formalladung am N_1 des Tetrazolringes sind nicht möglich, es sei denn, man diskutiert hyperkonjugierte Strukturen wie F, die ebenfalls die starke Elektronenaffinität des Tetrazolylrestes zum Ausdruck bringen.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

N-[5-Phenyl-tetrazolyl-(1)]-benzimidchlorid (VII): 27.7 g (0.1 Mol) frisch bereitetes, gut getrocknetes Dibenzhydrazid-dichlorid (III) wurden mit einer Lösung von 4.8 g (0.11 Mol) HN_3 in ca. 110 ccm Chloroform 4 Tage im Druckkolben bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach 6 Stdn. war die Lösung klar. Ein geringer Niederschlag, der sich nach 2 Tagen abgetrennt haben hatte, wurde vor der Aufarbeitung abfiltriert. Das Filtrat wurde nach zweistündiger Aufbewahrung im Abzug (Entfernung der überschüss. HN_3) i. Vak. eingeeengt und zur Verflüchtigung des äußerst zäh anhaftenden Chloroforms noch längere Zeit bei 0.5 Torr an der Vorleuchte belassen. Zweimaliges Umkristallisieren des schmierigen, gelben Kristallbreis aus 90-proz. Äthanol ergab 24.07 g (85% d. Th.) farblose, feine, unregelmäßige Blättchen vom Schmp. 74–76°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClN}_5$ (283.7) Ber. C 59.26 H 3.56 N 24.69 Gef. C 59.38 H 3.69 N 24.86

Auch ein dreifacher Überschuß an HN_3 führt, bei unveränderter Ausbeute, nur zum Tetrazolyl-benzimidchlorid.

Ein Versuch, Dibenzhydrazid-dichlorid (III) mit Aluminiumazid in wasserfreiem Tetrahydrofuran zu azidieren, lieferte nach 24stdg. Erhitzen unter Rückfluß quantitativ das Ausgangsmaterial zurück.

1-Benzoylamino-5-phenyl-tetrazol (VIII): 5.76 g (20 mMol) VII wurden mit 50 ccm 5*n* KOH 1 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete, klare Lösung säuerte man mit halbkonz. Salzsäure an. Nach mehrstdg. Stehenlassen im Kühlschrank kristallisierte das zunächst harzig anfallende Tetrazol: 5.28 g (99.5% d. Th.) Rohprodukt vom Zers.-P. 130–135°. Zweimaliges Umkristallisieren aus 20-proz. Äthanol lieferte farblose, verfilzte Nadelchen, Zers.-P. 136 bis 138°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}$ (265.3) Ber. C 63.38 H 4.18 N 26.40 Gef. C 63.23 H 4.11 N 26.57

In einem weiteren Versuch wurden 2.84 g (10 mMol) des Imidchlorids VII mit 5*n* KOH 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach 15 Stdn. wurde der Reaktionslösung eine Probe entnommen, angesäuert und mit Kaliumpermanganat die Reduktionswirkung geprüft. Weitere Kontrollen im Abstand von 2 Stdn. waren stets positiv. Die Aufarbeitung der salzsäuren Fällung ergab 0.51 g Benzoesäure, 0.61 g 5-Phenyl-tetrazol und 1.09 g 1-Benzoylamino-5-phenyl-tetrazol (VIII).

Umsetzung von 1-Benzoylamino-5-phenyl-tetrazol (VIII) mit Nitrosylchlorid: 5.30 g (20 mMol) VIII wurden in 70 ccm Eisessig und 30 ccm Acetanhydrid unter Zugabe von 4 g Kaliumacetat und 0.5 g P_2O_5 gelöst. Bei Raumtemperatur tropfte man 2 g Nitrosylchlorid (als 25-proz. Lösung in Acetanhydrid) im Verlauf von 5 Min. zu. Nach kurzer Zeit erwärmte sich die Reaktionslösung auf etwa 50° unter lebhafter Gasentwicklung. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde durch Zugabe von Eiswasser das überschüss. NOCl hydrolysiert. Bei der Aufarbeitung der stark sauren Lösung konnten 0.85 g Benzoesäure, 1.77 g 5-Phenyl-tetrazol und 0.53 g Ausgangsmaterial isoliert werden.

Azidierungsversuche mit dem Tetrazolyl-benzimidchlorid VII: 2.84 g (10 mMol) VII wurden mit 0.96 g (22 mMol) HN_3 in 21 ccm Chloroform 4 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die Aufarbeitung lieferte das Ausgangsprodukt quantitativ zurück. Auch 2stdg. Erhitzen des gleichen Ansatzes auf 110–115° im Bombenrohr ergab wieder nur das Ausgangsmaterial.

1-[(1-Phenyl-tetrazolyl-(5))-amino]-5-phenyl-tetrazol (XI): 11.3 g (40 mMol) VII, 7.74 g (0.12 Mol) Natriumazid und 5.32 g (40 mMol) Aluminiumchlorid wurden in 200 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran unter kräftigem Rühren 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Während

*) Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

der Umsetzung konnte eine schwache Gasentwicklung beobachtet werden. Nach dem Erkalten wurde das Tetrahydrofuran bis auf 20 ccm abdestilliert und der breiige Rückstand unter Kühlung mit 60 ccm halbkonz. Salzsäure zersetzt (Abzug!). Das sich abscheidende, teilweise klebrige Produkt wurde mit 300 ccm Wasser gewaschen, scharf getrocknet und zweimal mit je 30 ccm Äther durchgerieben: 9.80 g Rohprodukt (80% d. Th.) vom Zers.-P. 184–188°. Aus Äthanol farblose, feine Nadelchen vom Zers.-P. 192–194°. Die Substanz ist nicht schlagempfindlich, verpufft jedoch bei Berührung mit einem heißen Glasstab. Nach der Mischprobe und dem IR-Spektrum (keine Azidbande) identisch mit einem nach STOLLÉ⁵⁾ hergestellten Präparat.

$C_{14}H_{11}N_9$ (305.3) Ber. N 41.30 Gef. N 41.46 Mol.-Gew. 306 (Dioxan)

In einem weiteren Ansatz wurden 5.68 g (20 mMol) des Imidchlorids VII und 3.87 g (60 mMol) NaN_3 + 2.66 g (20 mMol) $AlCl_3$ in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur, unter gelegentlichem Umschütteln, 1 Monat aufbewahrt. Die Aufarbeitung ergab 4.2 g Ausgangsmaterial und 1.3 g (21% d. Th.) des oben erhaltenen sekundären Amins XI.

N-[5-Phenyl-tetrazolyl-(1)]-benzimid-hydrazid (XII): Folgendes Verfahren erwies sich als zweckmäßig: In einem 1000-ccm-Weithals-Erlenmeyerkolben wurden 14.19 g (50 mMol) VII mittels eines Magnetrührers in 500 ccm über Calciumchlorid vorgetrocknetem Äther gelöst. — Blieb die Lösung trüb, so war das Ausgangsprodukt nicht gründlich genug gereinigt worden, jedoch störte dies die weitere Umsetzung nicht. — Bei 0–1° gab man während 30 Min. tropfenweise 7.5 g 100-proz. Hydrazinhydrat (0.15 Mol) zu. Schon nach wenigen Min. trübte sich die Lösung milchig und ein flockiger, farbloser Niederschlag schied sich ab. Nach Zugabe des Hydrazinhydrats rührte man noch 5 Min. weiter, saugte den Niederschlag scharf ab und wusch zur Entfernung des Hydrazin-hydrochlorids fünfmal mit je 30 ccm Wasser. Das getrocknete Rohprodukt (12.56 g, 90% d. Th.) zersetzte sich bei 115–117°. Aus absol. Äthanol umgelöst, erhielt man farblose, durchscheinende, grobe Prismen, Zers.-P. 118–120°.

$C_{14}H_{13}N_7$ (279.3) Ber. C 60.20 H 4.70 N 35.11 Gef. C 60.14 H 4.64 N 34.86

1.1'-Bis-[5-phenyl-tetrazol] (XIII): 2.79 g (10 mMol) XII wurden bei Raumtemperatur in 150 ccm 2*n* HCl eingetragen, etwa ausfallendes Hydrochlorid des Benzimidhydrazids störte die weitere Umsetzung nicht. Unter kräftigem Rühren wurden nunmehr bei 0–1° 0.80 g Natriumnitrit (90-proz.) in 20 ccm Wasser zugetropft (Dauer der Zugabe 30 Min.). Gegen Ende der Reaktion wurde der Verlauf der Diazotierung mit Kaliumjodid-Stärkepapier kontrolliert. Bereits bei Zugabe des ersten Tropfens der Natriumnitritlösung setzte die Abscheidung eines farbl. flockigen Niederschlags ein. Nach beendeter Zugabe wurde noch 10 Min. weitergerührt und der Niederschlag abgesaugt und zweimal mit je 20 ccm Wasser gewaschen. Das im Exsikkator über P_2O_5 getrocknete Rohprodukt (2.85 g, entspr. 98% d. Th.) zersetzte sich bei 111–114° unter Aufschäumen und Rotbraunfärbung. Farblose, grobe Säulchen vom Zers.-P. 120–121° (aus wasserfreiem Essigester), die beim Berühren mit einem heißen Glasstab verpuffen und schwach schlagempfindlich sind. Im IR-Spektrum fehlt die Azidbande bei 2174/cm. Das UV-Spektrum enthält ein Maximum bei 250 m μ (ϵ = 22320) (Chloroform).

$C_{14}H_{10}N_8$ (290.3) Ber. C 57.85 H 3.52 N 38.67 Gef. C 57.92 H 3.48 N 38.60

Zum Vergleich synthetisierten wir das Bis-[α -azido-benzyliden]-hydrazin (IV) nach STOLLÉ⁵⁾. Dieses (70-proz. Ausbeute) ist tiefgelb, was die Autoren nicht angegeben haben. Alle anderen Daten wurden bestätigt.

$C_{14}H_{10}N_8$ (290.3) Ber. N 38.67 Gef. N 38.37

UV-Absorption: $\lambda_{\max}$ 273 m μ (ϵ = 12450) und $\lambda_{\max}$ 361 m μ (ϵ = 10970) (Chloroform).

N-[5-Phenyl-tetrazolyl-(1)]-benzamidin (XIV): 0.58 g (2 mMol) XIII wurden in 50 ccm trockenem Tetrahydrofuran gelöst und mit einer Spatelspitze Platinoxid 16 Stdn. bei Raumtemperatur hydriert. (Die Wasserstoffaufnahme war nicht feststellbar, da eine entspr. Menge Stickstoff entbunden wurde.) Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurden 0.52 g (98% d. Th.) einer bei 135–150° (Zers.) schmelzenden Substanz isoliert. Zweimaliges Umlösen aus Äthanol lieferte farbl., durchscheinende, kleine Spieße vom Zers.-P. 155–157°. Das IR-Spektrum enthält keine Azidbande. Nach der Mischprobe und dem IR-Spektrum ist XIV identisch mit dem Hydrierungsprodukt des *N*-[5-Phenyl-tetrazolyl-(1)]-benzamid-oxims.

$C_{14}H_{12}N_6$ (264.3) Ber. C 63.62 H 4.58 N 31.80 Gef. C 63.51 H 4.54 N 31.99

N-[5-Phenyl-tetrazolyl-(1)]-benzamid-oxim: 8.51 g (30 mMol) VII wurden unter Erwärmen in 90 ccm wasserfreiem Äthanol gelöst und mit 75 mMol Hydroxylamin (nach H. LEY¹⁶) aus 6.6 g $NH_2OH \cdot HCl$ und 1.9 g Natrium in absol. Äthanol in 350 ccm absol. Äthanol unter kräftigem Rühren versetzt. Nach 5 Min. trübte sich die Lösung unter Abscheidung von etwas NaCl, das nach 12stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur abfiltriert wurde. Das farblose Filtrat lieferte nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ein krist. Rohprodukt (7.91 g, 91% d. Th.) mit Zers.-P. 148–155°. Aus 48-proz. Äthanol umgelöst, fielen farblose, verfilzte, flaumige Nadelchen vom Zers.-P. 160–161° an.

$C_{14}H_{12}N_6O$ (280.3) Ber. C 60.00 H 4.32 N 29.99 Gef. C 60.19 H 4.46 N 29.74

Hydrierung zum *N*-[5-Phenyl-tetrazolyl-(1)]-benzamidin: 1.42 g (5 mMol) des Amidoxims wurden in 100 ccm Tetrahydrofuran mit einer Spatelspitze Platinoxid bei Raumtemperatur hydriert (15 Stdn.). Das aus Äthanol umkristallisierte Rohprodukt erwies sich durch Mischschmp. mit dem Amidin XIV identisch.

Dibenzhydrazid-diamid (XV): 1.45 g (5 mMol) IV wurden, wie bei XIII beschrieben, katalytisch hydriert (20 Stdn.). Die Farbe der tiefgelben Lösung schlug dabei nach Hellgrün um. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieben 1.08 g (91% d. Th.) Substanz vom Zers.-P. 185–188°. Aus 10-proz. Äthanol glänzende, grünlich-gelbe Blättchen vom Zers.-P. 187–188°. Das IR-Spektrum zeigt keine Azidbande.

$C_{14}H_{14}N_4$ (283.3) Ber. N 23.53 Gef. N 23.73

3,5-Diphenyl-1,2,4-triazol (XVI): 4.76 g (20 mMol) XV wurden in das Hydrochlorid übergeführt (4.8 g) und nach DARAPSKY¹¹) in das Triazol XVI verwandelt (2.6 g): Aus Äthanol farblose, feine Nadeln vom Schmp. 189–190°. Misch-Schmp. und IR-Spektrum zeigten die Identität mit einem nach R. STOLLÉ und K. THOMÄ¹⁷) hergestellten Präparat.

Thermolyse-Reaktionen

a) Aufnahme der IR-Spektren der in der Tabelle, S. 2550, wiedergegebenen Versuchsreihe. 350 mg analysenreines XIII bzw. IV wurden bei Raumtemperatur in 15.00 ccm absol. Chloroform bzw. wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gelöst. Aliquote Teile wurden in kleine Ampullen eingeschmolzen und in einem Thermostaten auf die angegebene Reaktionstemperatur gebracht. Nach den angegebenen Zeiten wurden die IR-Spektren von abgekühlten Proben mit dem Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer, Modell 21, aufgenommen.

b) 0.29 g (1 mMol) XIII wurden in einem kleinen tubulierten Erlenmeyerkolben in 25 ccm absol. Toluol unter kräftigem Rühren (Magnetrührer) in einem durch Kontaktthermometer gesteuerten Paraffinölbad 2 Stdn. auf 120° (Badtemperatur) erhitzt; der freigesetzte Stickstoff wurde in einer Gasbürette über 50-proz. Kalilauge aufgefangen. Vor und nach der Umsetzung

¹⁶) Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 240 [1898].

¹⁷) J. prakt. Chem. (2) **73**, 288 [1906].

wurde jeweils 20 Min. mit stickstofffreiem CO_2 gespült. Das gemessene Gasvolumen betrug 25.5 ccm N_2 (24°, 731 Torr), entsprechend 0.987 Moläquiv. Der vom Lösungsmittel befreite Thermolyse-Rückstand (0.17 g), eine braune, glasig erstarrte Masse (Schmp. 150–195°), ließ sich nicht identifizieren.

Eine Wiederholung des obigen Versuchs in absol. *Benzol* (Badtemperatur 85°, Reaktionszeit 2 $\frac{1}{2}$ Stdn.) lieferte 28 ccm N_2 (28.8°, 729 Torr), entsprechend 1.04 Moläquiv.

c) 1.45 g (5 mMol) *XIII* wurden in 50 ccm trockenem *Chloroform* gelöst und in einem Druckkolben auf 70° (Thermostat) erwärmt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein glasig erstarrtes, gelbbraunes Produkt (Zers.-P. 119–150°). Durch Auskochen mit absol. Tetrachlorkohlenstoff wurde eine schmutziggelbe, pulverige Substanz erhalten, die ab 150° sinterte und sich bei 152–157° unter Aufschäumen zersetzte.

Die IR-Spektren der Thermolyse-Rückstände aus Versuch 4) und 5) der Tabelle, S. 2550, waren mit den oben erhaltenen identisch.

d) $\alphaO-Äthyl-N-phenyl-N'-(5-phenyl-tetrazolyl-(1))-isoharnstoff (XVII): 1.45 g (5 mMol) *XIII* wurden in 50 ccm wasserfreiem *Äthanol* gelöst und 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels konnten 1.5 g (97.5% d. Th.) farbl. Kristalle isoliert werden, die, aus Äthanol umgelöst, bei 146–148° schmolzen.$

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}$ (308.3) Ber. C 62.33 H 5.24 N 27.22 Gef. C 62.55 H 5.39 N 27.22

Zur Identifizierung wurde *XVII* nach STOLLÉ⁵⁾ durch zehnstdg. Kochen unter Rückfluß in 89-proz. Ausb. hergestellt. Mischprobe und IR-Spektren.

β) 0.29 g (1 mMol) *XIII* wurden in 50 ccm absol. *Chloroform* unter Zusatz von 0.1 g (2 mMol) wasserfreiem *Äthanol* im geschlossenen Rohr 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf 70° (Thermostat) erwärmt. Beim Öffnen des Rohres wurde ein kräftiger Gasdruck festgestellt. Durch Abdunsten des Lösungsmittels konnten 0.3 g (97% d. Th.) des *Isoharnstoffs XVII* (Schmp. 142–145°) isoliert werden. Aus Äthanol Schmp. 146–148°. Mischprobe mit dem nach STOLLÉ⁵⁾ hergestellten Produkt.

Ein gleicher Ansatz in absol. Toluol bei 110° (Badtemperatur) lieferte in 89-proz. Ausbeute dasselbe Produkt (Schmp. 146–148°). Die IR-Spektren zeigen keine Azidbanden.

e) Bei der Thermolyse von *IV* unter den bei b) beschriebenen Bedingungen wurde das Ausgangsmaterial zu 88% d. Th. zurückgewonnen.

Die Umsetzung von *IV*, entsprechend dem Versuch d) α) lieferte *IV* quantitativ zurück.

Lebenslauf

Am 23. Januar 1925 wurde ich als erster Sohn des Volksschullehrers Hans Frischer und seiner Ehefrau Paula geb. Schmidt in Oberlind Thüringen geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule in Oberlind übersiedelten meine Eltern nach Sonthofen im Allgäu. 1937-1943 war ich Schüler der Oberrealschule in Oberstdorf.

Im August 1943 erhielt ich meinen Gestellungsbefehl. Bis zum Kriegsende war ich als V.B. bei der Panzerartillerie im Mittelabschnitt der Ostfront eingesetzt. Am 10. Mai 1945 geriet ich in sowjetrussische Gefangenschaft, aus welcher man mich 1950 entließ.

1951-1953 arbeitete ich als Werkzeugmacher-Altlehrling bei der Metallbau-A.G. in Sonthofen.

Nach Überwindung familiärer Schwierigkeiten nahm ich im Winter-Semester 1953/1954 das Studium der Chemie an der Universität München auf. Im April 1954 heiratete ich. Im Juni 1956 kam mein Sohn und eineinhalb Jahre später meine Tochter zur Welt. Die Diplom-Chemiker-Vorprüfung legte ich im Oktober 1956 ab. 1958, unmittelbar vor dem Diplom-Examen, war ich infolge eines komplizierten Wirbelsäulebruchs gezwungen eine einjährige Studienpause einzulegen. Im Mai 1959, nach bestandener Diplom-Chemiker-Hauptprüfung, begann ich im Institut für Organische Chemie der Universität München auf Anregung von Herrn Prof. Dr. H. Behringer mit der Diplom- und Doktorarbeit. Erstere beendetete ich im Mai 1960. Die experimentellen Arbeiten der vorliegenden Dissertation wurden im November 1961 abgeschlossen.

